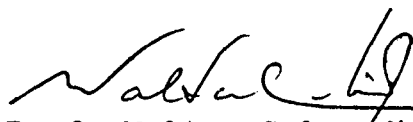


SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS PARA  
ESPECTROFOTÔMETRO DE PARADA DE FLUXO

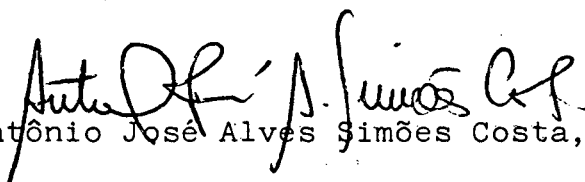
LUIS MARTINS JOB

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE  
EM ENGENHARIA - ESPECIALIDADE ENGENHARIA ELÉTRICA E APROVADA EM  
SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.



Prof. Walter Celso de Lima, Sc.D.

Orientador

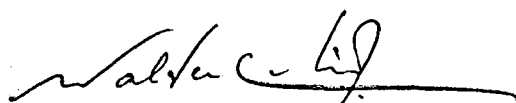


Prof. Antônio José Alves Simões Costa, Ph.D.

Coordenador do Curso de Pós-Graduação

em Engenharia Elétrica

APRESENTADA PERANTE A BANCA EXAMINADORA COMPOSTA DOS PROFESSORES



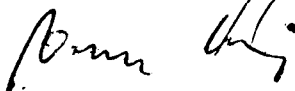
Prof. Walter Celso de Lima, Sc. D.



Prof. Carlos Inácio Zanchin, M. Sc.



Prof. Juan Jacob Eduardo Humeres Allende, Ph. D.



Prof. Wang Binseng, Sc. D.



## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Walter Celso Lima pela amizade e inestimável ajuda prestada na orientação desse trabalho.

Ao Professor Carlos Inácio Zanchin pelos ensinamentos aprendidos.

Ao Professor Juan Jacob Eduardo Humeres Allende pelas excelentes sugestões.

À Professora Maria Nazaré de Matos Sanchez pela ajuda prestada.

Ao Professor Luiz Carlos Duclós pelo apoio do Grupo de Auditoria em Microinformática.

Ao amigo e Professor Alvaro Lezana pelas contribuições inestimáveis.

A todos os professores e colegas da Pós-Graduação que, de uma ou de outra forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

## S U M A R I O

Pag.

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Justificativa .....	1
1.2. Espectrofotômetro de Parada de Fluxo .....	2
1.3. Fundamentos .....	4
1.4. Antecedentes .....	11
1.5. Proposição .....	13
2. MÉTODOS .....	18
2.1. Definição do Hardware .....	18
2.1.1. Unidade de Processamento .....	20
2.1.2. Interface .....	32
A. Teclado .....	34
B. Impressora .....	38
C. Mostrador de Dígitos .....	42
D. Conversor A/D .....	42
2.2. Definição do Software .....	47
2.2.1. Metodologia .....	47
2.2.2. Rotinas de Controle .....	54
A. Teclado .....	56
B. Impressora .....	56
C. Aquisição de Dados .....	59
2.2.3. Rotinas Matemáticas .....	59
2.2.4. Rotinas Específicas .....	63
A. Calibração do Zero .....	65
B. Calibração do 100% .....	65
C. Definição do Intervalo de Tempo .....	66

D. Análise da Reação .....	66
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
4. CONCLUSÃO .....	77
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78
6. ANEXOS .....	82
6.1. AD574 .....	82
6.2. 8085 .....	84
6.3. 8155 .....	87
6.4. 8279 .....	89

## R E S U M O

Os espectrofotômetros de parada de fluxo (EPF) são equipamentos que permitem a observação de reações químicas com tempo de meia vida entre 5ms e 10s. Os valores (em volts) relacionados com a propriedade física medida na reação são obtidos por um osciloscópio ligado ao EPF. Normalmente, as reações estudadas com o EPF são de primeira ordem ou pseudo primeira ordem. O valor desejado é a constante de velocidade da reação. O ajuste do osciloscópio e a manipulação dos dados é morosa e sujeita a erros até que se obtenha esta constante.

Este trabalho trata da definição, do projeto e da construção de um sistema de aquisição de dados em tempo real baseado em microprocessador, para EPF, destinado à análise de reações químicas de primeira ordem.

O trabalho inclui a definição do "software" e do "hardware" do sistema. Apresenta-se a comparação entre os resultados obtidos pelo método convencional de análise e pelo sistema desenvolvido.

A B S T R A C T

A stopped flow spectrophotometer (EPF) is a device used to observe chemical reactions occurred with half-life time between 5ms and 10ms. The data related to some physical properties of the reaction are recorded on an oscilloscope attached to the EPF.

The majority of reactions studied with such a device are either "first-order" or "pseudo first-order". The expected figure is the speed constant of the reaction.

The adjustment of the oscilloscope, data acquisition, analysis procedure and evaluation are time consuming and subject to errors.

A real time acquisition system is proposed, based on a microprocessor to EPF.

A definition of the software and hardware of the system, as well as a comparison between the results achieved by both the traditional method of analysis and the proposed system are also included here.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Justificativa

No estudo de reações rápidas o espectrofotômetro de parada de fluxo (EPF) é um instrumento fundamental, quando os tempos de vida média da reação estão na faixa de 5 a 2000 milissegundos.

O termo "reação rápida" é impreciso. Em seu significado básico, quer dizer que a reação é rápida para ser analisada pelos métodos convencionais. Entende-se por "métodos convencionais", aqueles que utilizam comparações visuais ou traçadores gráficos mecânicos. Estes métodos permitem a obtenção da velocidade da reação ( $k$ ), para casos em que a vida média for maior que 2 segundos.

A utilização do espectrofotômetro de parada de fluxo permite a obtenção da taxa de variação da reação ( $k$ ), para vida média entre 5 milissegundos a 10 segundos. (3)

No método de parada de fluxo, duas soluções são rapidamente misturadas por impulsão e a solução misturada flui por um tubo. O fluxo é bruscamente interrompido. A interrupção ocorre em torno de 1 cm de distância da câmara de mistura, já estando as substâncias misturadas por poucos milissegundos. Observações são então efetuadas neste ponto, que no caso do espectrofotômetro é um fotomultiplicador que capta a radiação luminosa de uma fonte, após passar pelos reativos. O sinal é



aplicado em um osciloscópio que mostrará uma curva transmitância (T) por tempo. A partir do traçado do osciloscópio são obtidos os dados pertinentes. Normalmente, as reações estudadas com o EPF são de primeira ordem. Neste caso, o resultado desejado pelo químico é a taxa de variação da reação, representada pela constante  $k$ . O ajuste do osciloscópio, a digitalização dos valores da tela e os cálculos até chegar-se a  $k$  são morosos e sujeitos a erros.

Um sistema de aquisição de dados em tempo real pode solucionar este problema.

A utilização de microprocessador no projeto do sistema de aquisição de dados é uma solução eficiente e econômica.

## 1.2 Espectrofotômetro de parada de fluxo

O laboratório de Físico-Química Orgânica da Universidade Federal de Santa Catarina possui um espectrofotômetro de parada de fluxo fabricado pela "Applied Photophysic Ltd", modelo 1705. Uma representação EPF 1705 é mostrado na figura 1.

Os reativos a serem misturados são introduzidos nas seringas D1 e D2 (2ml de capacidade), originários dos recipientes de maior capacidade R1 e R2, através das válvulas V1 e V2. Ao iniciar-se a análise, os êmbolos das seringas D1 e D2 são acionadas através de um mecanismo pneumático, impulsionando os reativos para a câmara de mistura. A reação é iniciada pelo encontro dos reagentes nesta câmara. A solução continua seu percurso em direção à câmara de observação, sendo bloqueada na

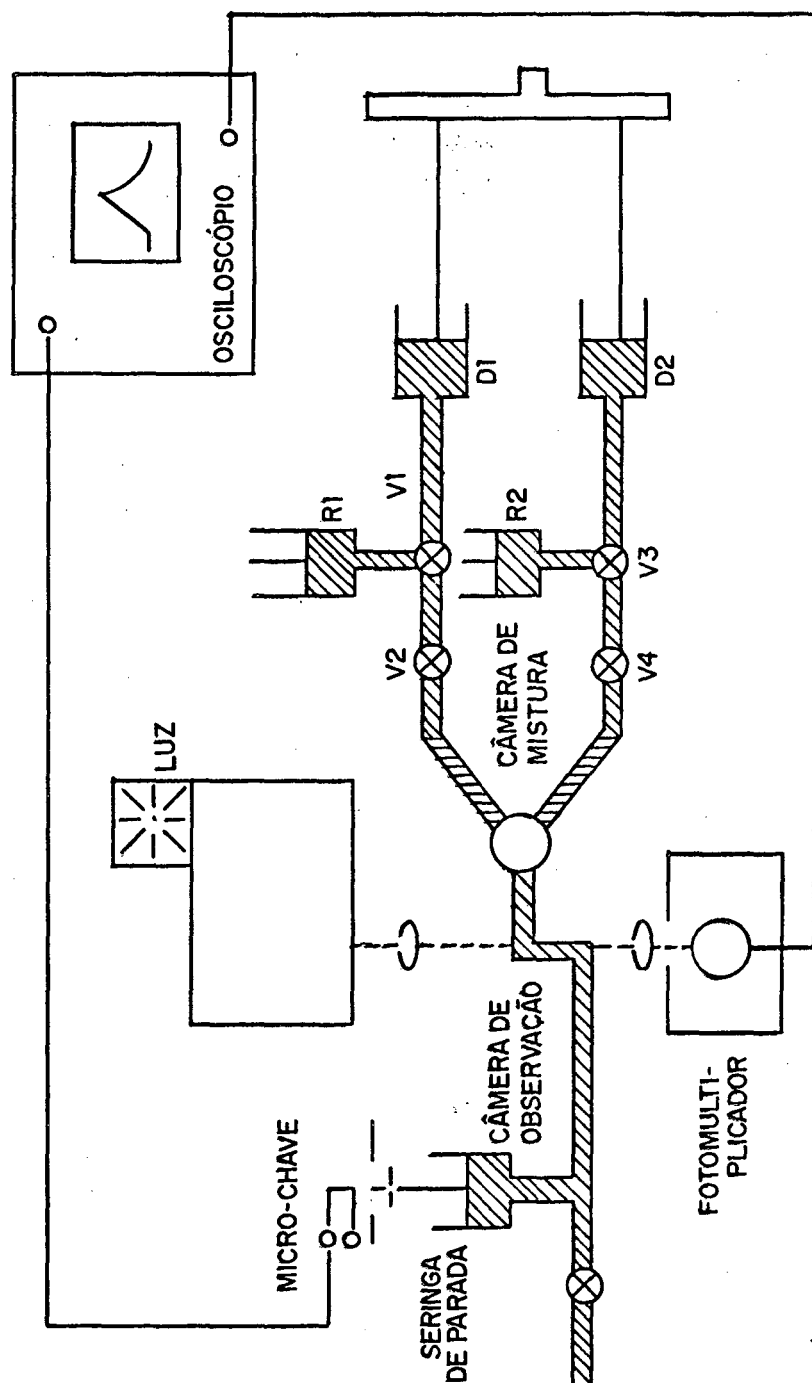


DIAGRAMA DE EPF/1705

FIGURA 1

seringa de parada iniciando, desta forma, o processo de observação. O tempo que transcorre entre a mistura dos reativos e a chegada da solução à seringa de parada é chamado de "tempo morto". As reações químicas analisadas no EPF não podem ter vida média menor que o "tempo morto" do aparelho. O EPF 1705 possui um "tempo morto" em torno de 5 milisegundos.

O feixe de radiação monocromática que atravessa a reação em andamento é captado em um fotomultiplicador. A energia radiante que chega ao fotomultiplicador é transformada numa variável elétrica (Lv). A tela do osciloscópio mostra a variação de Lv em função do tempo. Dessa curva são obtidos os dados para o cálculo de k.

### 1.3 Fundamentos

A radiação eletromagnética na faixa ultravioleta/visível (200-800nm) é absorvida seletivamente por moléculas contendo ligações, de forma que a excitação eletrônica resultante está relacionada com a energia absorvida pela equação-1.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Sendo a luz incidente no fotomultiplicador após atravessar a cubeta onde se processa a reação. é a luz incidente no fotomultiplicador que atravessa a cubeta contendo apenas solvente não absorvente (figura-2).

A razão definida pela equação-1 é chamada de

transmitância (T).

O tratamento quantitativo da absorção baseia-se na relação geral conhecida como lei de Beer (9). Imagine-se um recipiente transparente com faces planas e paralelas atravessadas por radiação monocromática. Supondo-se que o recipiente seja preenchido com um composto absorvente, a intensidade de energia que atravessa o líquido será tanto menor quanto maior for a distância entre as faces planas do recipiente e maior for a concentração do material absorvente do composto. A lei de Beer (9) descreve este fenômeno com o seguinte enunciado:

" Incrementos sucessivos no número de moléculas de igual poder de absorção situadas no percurso de um feixe de radiação monocromática, absorvem iguais frações da energia radiante que as atravessa ".

A equação-2 é a forma matemática desse enunciado:

$$\frac{dI}{n} = - KI \quad (2)$$

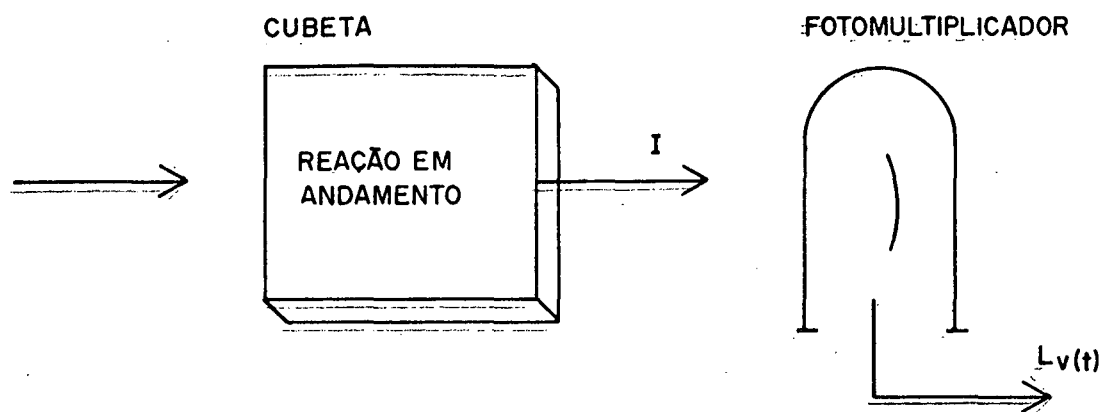
Sendo I a intensidade absorvida por incremento dn no número de moléculas absorventes e K uma constante de proporcionalidade.

Integrando-se a equação-2 entre os limites I e  $I_0$ , obtém-se:

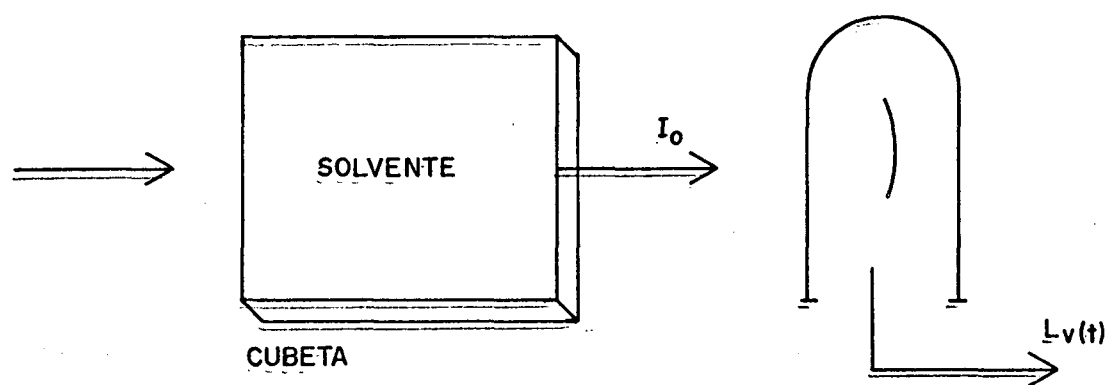
$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - K \int_0^N dn \quad (3)$$

Resolve-se a equação-3.

$$\ln \frac{I}{I_0} = - KN \quad (4)$$



RADIAÇÃO  
ELETROMAGNÉTICA MONOCROMÁTICA NA FAIXA DE (200-800nm)



OBTENÇÃO DE  $I$  E  $I_0$

FIGURA 2

Sendo  $N$  o número de moléculas absorventes atravessadas por um feixe luminoso de  $1 \text{ cm}^2$  de seção transversal.

Uma medida mais útil é utilizar a unidade de concentração ( $c$ ) e o comprimento do percurso ( $b$ ) da radiação eletromagnética. Sendo  $S$  a área da seção transversal, o volume será  $V = S \cdot b$  e o número de moléculas contidas é  $N$  com uma concentração  $c = N / (b \cdot S)$  e portanto

$$\ln \frac{I_0}{I} = -Kbc \quad (5)$$

Substitui-se  $K$  por " $a$ ", que inclui o fator de conversão dos logaritmos naturais em decimais, obtém-se:

$$\log \frac{I_0}{I} = A' = abc \quad (6)$$

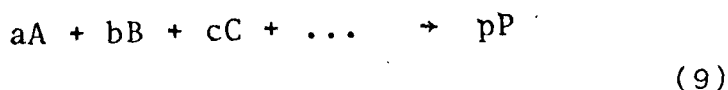
O valor  $A$  é chamado de absorbância e está relacionado com a transmitância pela relação mostrada na equação-7:

$$A' = -\log T \quad (7)$$

Uma grande maioria de reações acontece segundo uma lei cinética que é representada pela equação-8:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma \dots \quad (8)$$

Relacionada com a reação abaixo (equação-9):



Onde  $a, b, c, \dots$  são os coeficientes estequiométricos,  $C_A, C_B, C_C, \dots$  são as concentrações dos reagentes A, B, C, ... O coeficiente  $-\frac{dC_i}{dt}$  representa a velocidade com que reagente qualquer muda de concentração no tempo (t) e  $k$  é uma constante de proporcionalidade chamada "constante de velocidade". Os expoentes  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  definem a ordem da reação com respeito a A, B, C, ..., respectivamente. A soma  $\alpha + \beta + \gamma$  daria a ordem total da reação. Se B, C, ... estão em excesso e, portanto, mudam muito pouco durante a reação, a ordem total fica reduzida a uma pseudo ordem  $\alpha$ .

Existem grandes quantidades de reações que se comportam como reações de primeira ordem (equação-10):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (10)$$

Integrando-se a equação-10, obtêm-se a relação entre  $C_A$  no tempo  $t$  e a concentração inicial  $C_0$ .

$$C_A = C_0 e^{-kt} \quad (11)$$

Chama-se de variável da reação (X), e é equivalente por litro que tenha reagido no tempo  $t$ , sendo esta unidade usada para simplificar as expressões cinéticas (25).

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_A} \quad (12)$$

Utiliza-se a variável  $X$  colocando-a na forma de decréscimo de concentração com o tempo. Dessa forma  $C_A = A_0 - X$  onde  $A_0$  é a concentração inicial. A equação-12 fica:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS PARA  
ESPECTROFOTÔMETRO DE PARADA DE FLUXO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA

LUIS MARTINS JOB

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1985



$$\lambda_{\alpha} = \lambda_M + K_B \left( B_0 - \frac{bA_0}{a} \right) + K_C \left( C_0 - \frac{cA_0}{a} \right) + K_P p \frac{A_0}{a} \quad (17)$$

Subtraindo-se a equação-16 da equação-17:

$$\lambda_{\alpha} - \lambda_0 = K_P p \frac{A_0}{a} - K_A A_0 - K_B b \frac{A_0}{a} - K_C c \frac{A_0}{a} \quad (18)$$

Subtraindo-se a equação-16 da equação-15:

$$\lambda - \lambda_0 = K_P px - K_A ax - K_B bx - K_C cx \quad (19)$$

Calculando-se  $\lambda_{\alpha} - \lambda$  das equações 17 e 15:

$$\lambda_{\alpha} - \lambda = \left( \frac{A_0}{a} - x \right) \cdot \Delta K \quad (20)$$

$$\Delta K = K_P p - K_A a - K_B b - K_C c$$

Finalmente obtem-se:

$$\frac{A_0}{A_0 - ax} = \frac{\lambda_{\alpha} - \lambda_0}{\lambda_{\alpha} - \lambda} \quad (21)$$

O termo  $A_0 - ax$  é igual à concentração de A em qualquer tempo t, e  $a = 1$  sempre nas reações de primeira ordem ou pseudo primeira ordem.

Pode-se substituir  $\lambda$  pela absorbância na equação-21, pois  $\lambda$  é uma propriedade física mensurável e proporcional à

concentração. Utiliza-se a equação-13 e obtém-se (3,30).

$$\text{Log} |(A'_t - A'_\infty) / (A'_0 - A'_\infty)| = -kt / 2.303 \quad (22)$$

A equação-22 será utilizada para o cálculo do  $k$  pelo SAD.

#### 1.4 Antecedentes

Diversos sistemas analógicos para obtenção de dados cinéticos de reações químicas já foram desenvolvidos (28,29,22,6). Nestes instrumentos, servomecanismos ou amplificadores operacionais são utilizados para integrações e comparações na determinação da constante de velocidade ( $k$ ) das reações. Estes sistemas são limitados pelas tensões de deriva, "off-set" e não linearidade dos amplificadores operacionais. O amplificador do integrador deve ser de grande qualidade para se obter resultados precisos. Parâmetros devem ser ajustados para garantir que o integrador trabalhe dentro de seu limite.

O aparecimento de circuitos digitais de baixo custo levou ao aparecimento de análise cinética por técnicas digitais (30,12,4).

A vantagem do sistema digital é que são eliminados do processo computacional os erros de deriva, "off-set" e não linearidade. No entanto, o sistema digital ainda necessita de circuitos analógicos para modificação das variáveis do domínio analógico para o discreto. Desta forma, ainda ocorrem erros de deriva, "off-set" e não linearidade, sendo a influência desses

erros, menores que o dos sistemas puramente analógicos.

O computador digital, ligado ao espectrofotômetro através de um módulo que transforma o domínio analógico para o discreto, apresenta as características dos sistemas digitais. A potencialidade quanto à programação dos computadores permite ainda que o sistema incorpore: rotinas de linearização, rotinas de ajustes de curvas (a fim de minimizar o ruído) e cálculos estatísticos. A diminuição dos preços dos computadores digitais de uso geral permitiu seu uso mais generalizado em laboratórios. A consequência desse fato é que surgiram espectrofotômetros acoplados a computadores digitais (34,11). Sistemas que utilizam computadores de uso geral apresentam dificuldade de operação para pessoal não treinado no uso de computadores. Sendo máquinas versáteis, por poderem ser usadas em aplicações diversas, os recursos eletrônicos são maiores que os necessários para a análise dos dados do espectrofotômetro. Willis (34) desenvolveu um sistema desse tipo para espectrofotômetros de parada de fluxo.

As vantagens de sistemas utilizando computadores em análises químicas superam qualquer comparação com os métodos anteriores. A eficiência da pesquisa aumenta consideravelmente. O progresso de projetos pode ser medido em horas em vez de dias. O ideal é um sistema computadorizado, específico para a análise de reações, dispondo apenas dos recursos eletrônicos necessários. Desta forma, a observação é simplificada uma vez que existem apenas comandos relativos à análise da reação química.

O aparecimento, na década de 70, de microprocessadores integrados que executam as funções da CPU dos computadores, forneceu tecnologia a baixo custo para que fossem desenvolvidos sistemas computadorizados específicos para espectrofotômetros

(23,32,17).

Entre os instrumentos, usando um sistema computadorizado específico, baseado em microprocessador, existe o EX2700 - AUTOMATIZADOR DE ANÁLISES CLÍNICAS, objeto de depósito de patente efetuado pelo autor (17). O autor desconhece a existência de sistemas baseados em microprocessador para espectrofotômetro de parada de fluxo.

### 1.5 Proposição

Este trabalho tem o objetivo de definir, projetar e construir um sistema de aquisição de dados para espectrofotômetro de parada de fluxo (SAD para EPF). São incluídos resultados obtidos com a utilização do protótipo.

O sistema desenvolvido deverá permitir que o usuário do espectrofotômetro de parada de fluxo tenha uma real vantagem na utilização do sistema. Para isto o SAD deverá atingir as seguintes metas:

- a - automatizar o processo (havendo uma diminuição de tempo na obtenção dos resultados desejados).
- b - aumentar a precisão dos resultados obtidos.
- c - permitir o controle de qualidade dos resultados.
- d - baixar o custo do equipamento.

Partindo de duas substâncias que irão reagir, deseja-se saber o  $k$  da reação. Caso seja uma reação de primeira ordem e uma vez de posse dos valores  $A'_t$ ,  $A'_\alpha$ ,  $A'_0$ , a equação-22 fornece o resultado desejado. Obtém-se os valores através de um osciloscópio da seguinte maneira:

Fecha-se o obturador da fonte luminosa do EPF. Lê-se no osciloscópio a tensão  $Lv_0$ , correspondente a 0% de transmitância. Coloca-se o solvente na câmara de leitura. Lê-se  $Lv_{100\%}$  correspondente a 100% de transmitância. Na fase seguinte procede-se à reação até esta atingir seu ponto de equilíbrio. Obtém-se então  $Lv_\alpha$ .

Procura-se ajustar o controle de ganho do osciloscópio para que se possa observar na tela todo o percurso da reação. Estima-se a escala tempo que se deve ajustar o osciloscópio a fim de se ter na tela medidas desde o início até a situação de equilíbrio. Executa-se a reação e, caso os ajustes estejam corretos, ficará memorizado na tela do osciloscópio um traçado do tipo da figura 3.

Calcula-se:

$$v_\alpha = Lv_\alpha - Lv_0 \quad (23)$$

$$v'_0 = Lv_{100\%} - Lv_0 \quad (24)$$

Os  $v'_t$ s são obtidos como mostrado abaixo:

$$v_t = v_\alpha - y_t \quad (25)$$

(diminuição de transmitância)

$$v_t = v_\alpha + y_t \quad (26)$$

(aumento de transmitância)

Os  $y_t$  são usados nos cálculos de  $v_t$  para se obter os pontos da curva exponencial em relação  $Lv_\alpha$ . Isto é devido ao fato de que normalmente 0% e 100% de transmitância são lidos necessariamente em outra escala do osciloscópio (Veja figura 3).

A absorbância é calculada pela equação-27 (3).

$$A'_t = \log v'_0/v_t \quad (27)$$

A constante de velocidade da reação  $k$  é então obtida pela equação 22.

O processo manual de operação do EPF é lento, impreciso e sujeito a erros.

A amostragem visual dos valores na tela do osciloscópio limita a precisão.

Os ajustes do osciloscópio e os cálculos são demorados.

O sistema proposto automatizará o processo através das seguintes características:

a - cálculo do ganho.

b - cálculo da escala temporal.

c - digitalização automática dos valores.

d - cálculo do  $K_a$ .

e - impressão dos resultados.

O aumento de precisão será obtido obedecendo os seguintes procedimentos:

a - amostragem dos valores por conversor A/D de 12 bits.

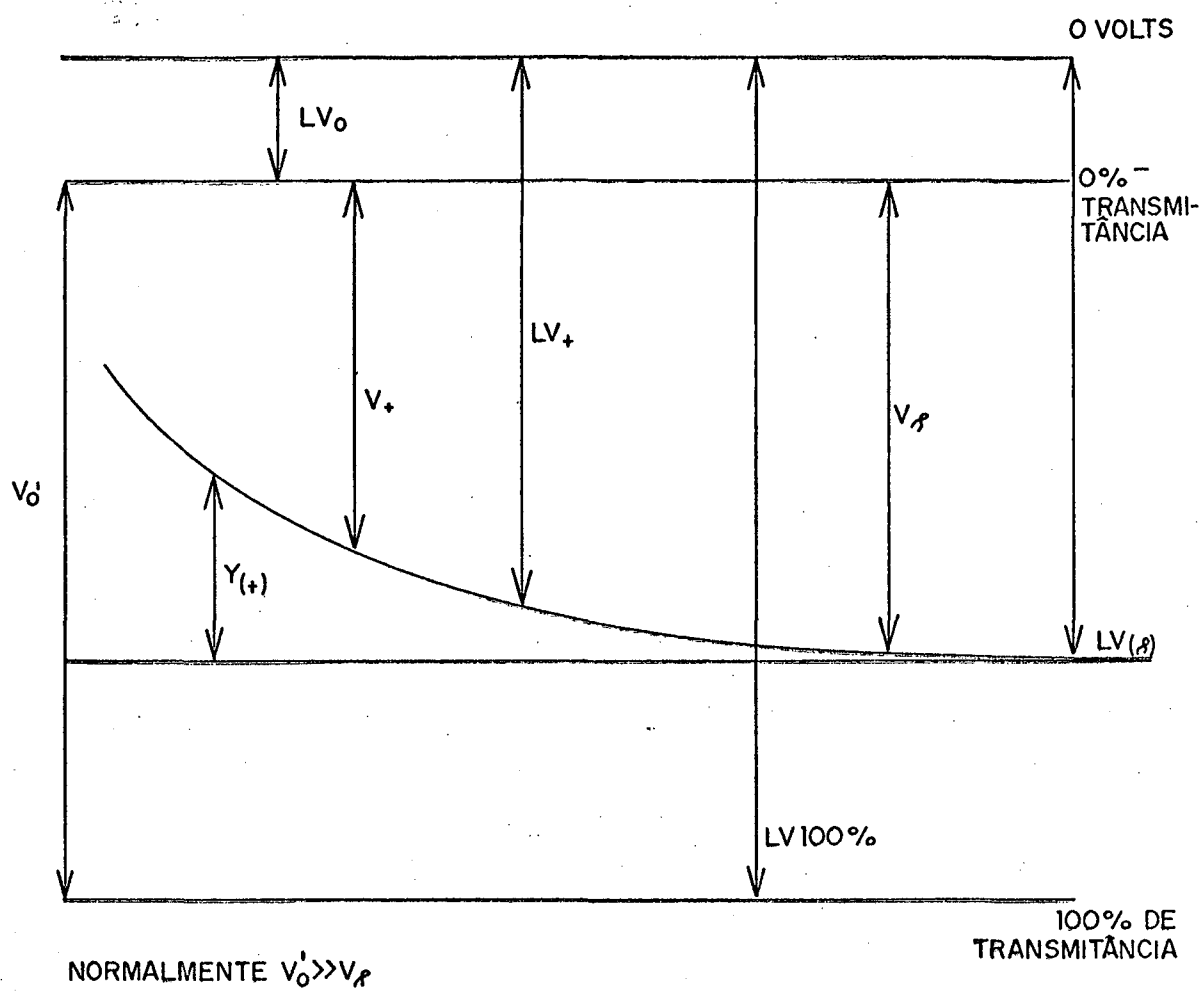
b - cálculo da constante  $k$  pelo método dos mínimos quadrados.

O controle dos resultados ocorrerá através do:

a - cálculo do desvio padrão;

b - diferencial dos valores obtidos e os do modelo.

O custo mais baixo ocorre pelo fato do SAD dispensar o osciloscópio importado e bem mais oneroso que o SAD.



TRAÇADO TÍPICO DE EPF

FIGURA 3



## 2. Métodos

### 2.1 Definição do Hardware

O hardware é dividido nos seguintes módulos (fig. 4).

a - unidade de processamento (CPU).

b = interface (impressora, teclado mostrador de dígitos, conversor A/D).

c = memórias.

d = fonte de alimentação.

No projeto do hardware foram considerados os seguintes restrições:

a - utilizar o máximo possível componentes fabricados no Brasil.

b - os componentes importados devem ser facilmente encontrados no Brasil.

c - custo.

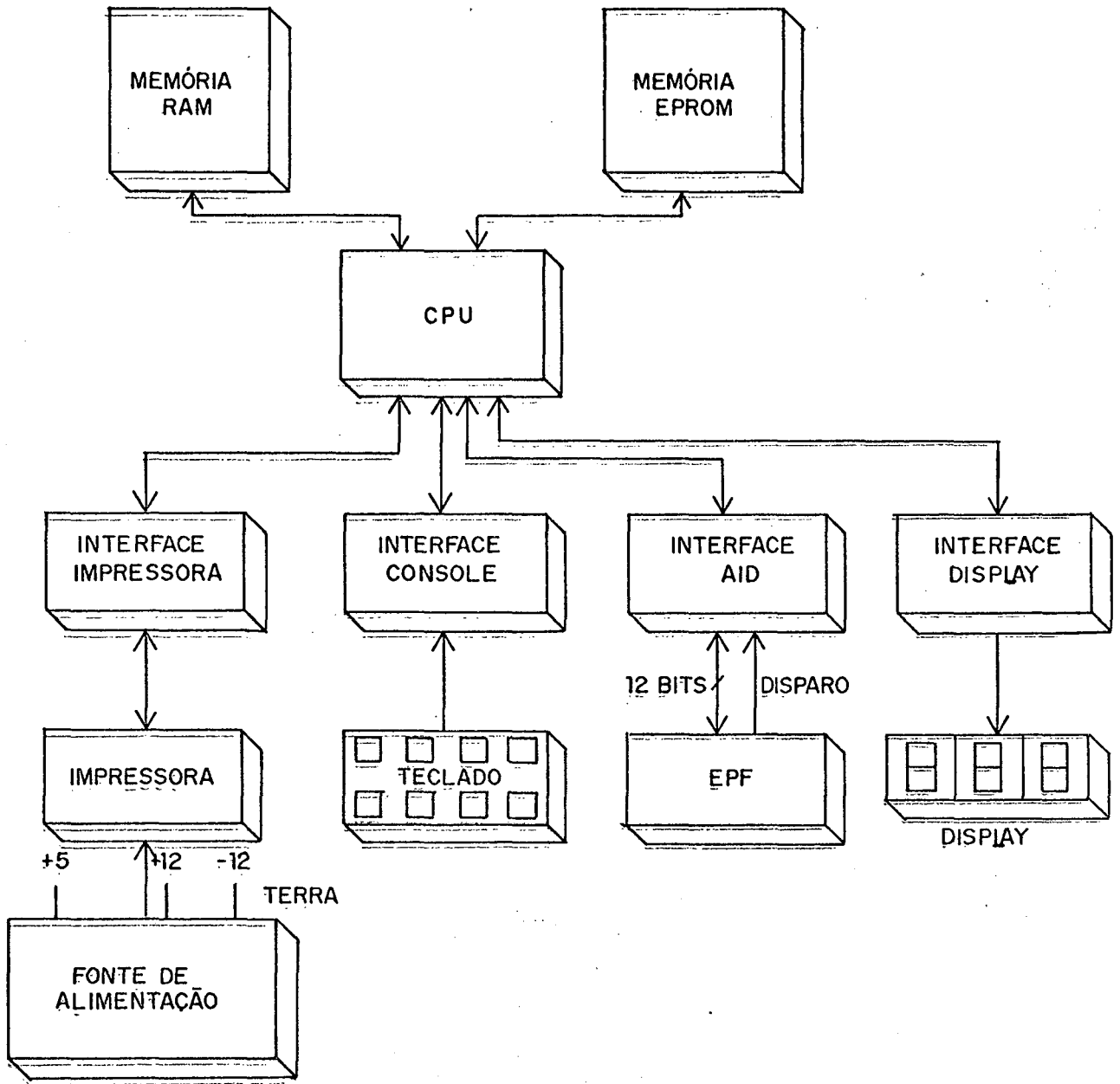


DIAGRAMA DE BLOCOS DO SISTEMA

FIGURA 4

d - obter uma dimensão física apropriada para um Laboratório Bioquímico.

e - obter um sistema modular.

Os blocos básicos serão montados em placas separadas através de um barramento. Desta forma, será possível a expansão do sistema através de colocação de outras interfaces e aumento da memória.

#### 2.1.1 Unidade de Processamento (CPU)

A primeira decisão no projeto da Unidade de Processamento é a escolha do microprocessador.

Na escolha do microprocessador vários itens devem ser considerados (21):

a - conjunto de instruções.

b - capacidade de interrupção.

c - tamanho da palavra.

d - velocidade (frequência máxima de relógio).

e - número de integrados para o sistema mínimo.

f - software disponível.

g - suporte para o hardware.

h - características de alimentação.

i - características de entrada/saída.

j - capacidade de memória.

l - integrados para periféricos disponíveis.

m - custo.

Atribuindo um número inteiro entre 0 e 5 a cada um dos itens, e se este número for multiplicado por um fator , ponderado em função da aplicação, pode ser obtida uma somatória como uma figura de mérito para esta utilização do microprocessador.

Considerando  $K_i$  um número entre 0 e 5 atribuído a cada um dos itens, a figura de mérito atribuída a um determinado microprocessador será determinada pela equação-26.

$$F = \omega_1 K_1 + \omega_2 K_2 + \dots + \omega_{12} K_{12} = \sum_{i=A}^{12} \omega_i K_i \quad (28)$$

Os  $\omega_i$  são valores entre 0 e 10, atribuídos em função da aplicação.

Os  $K_i$  são definidos como mostrado a seguir:

1. conjunto de instruções

$K_1$

quanto a capacidade aritmética:

instruções de acumulador	1
instruções acumulador para memória, capacidade BCD	2
instruções registrador para memória, capacidade BCD	3
instruções memória para memória, capacidade BCD	4
instruções memória para memória, capacidade BCD multiplicação e divisão	5
2. capacidade de interrupção	K2
não possui	0
um nível (+1 para capacidade vetorial)	1
vários níveis (+1 para capacidade vetorial)	2
vários níveis. Interrupção vetorial implementada internamente	3

### 3. Tamanho da palavra K3

2-bits 1

4-bits 2

8-bits 3

16-bits 4

Bit-slice 5

### 4. Frequência máxima K4

Relógio  $< 1$  MHz 1

$1 \leq$  Relógio  $< 2$  MHz 2

$2 \leq$  Relógio  $< 4$  MHz 3

Relógio  $\geq 4$  MHz 4

## 5. Número de integrados para

sistema mínimo

K5

5 ou mais

0

4

1

3

2

2

3

1

4

## 6. Suporte de "software"

K6

Muito pouco

0

Assembler, Editor, algumas  
aplicações

1

Linguagem de alto nível

2

Sistemas operacionais

3

Sistemas operacionais e grande  
biblioteca de programas

4

## 5. Número de integrados para

sistema mínimo

K5

5 ou mais

0

4

1

3

2

2

3

1

4

## 6. Suporte de "software"

K6

Muito pouco

0

Assembler, Editor, algumas  
aplicações

1

Linguagem de alto nível

2

Sistemas operacionais

3

Sistemas operacionais e grande  
biblioteca de programas

4



7. Suporte de "hardware"	K7
CPU, único fornecedor	1
CPU, vários fornecedores	2
CPU, memórias, vários fornecedores	3
CPU, memórias, periféricos, de vários fornecedores	4
8. Alimentação	K8
Três ou mais alimentações	1
Duas alimentações	2
Uma alimentação	3
Uma alimentação, com tolerância	4
9. Capacidade de entrada/saída (E/S)	K9
Não possui instruções de E/S	0
Possui instruções de E/S	1

Barramento de E/S separado	2
10.Capacidade de memória	K10
64 Kbits	0
64 Kbits (8 bits x 8 K)	1
128 Kbits (8 bits x 16 K)	2
128 K bits 512 K	3
512 Kbits	4
11.Integrados periféricos	11
Não existe	
Número pequeno	1
Família de periféricos	2
Família de periféricos compatíveis com outros integrados	3

12.Custo	K12
\$100 (dólar americano)	0
\$100 (dólar americano)	1
\$50 (dólar americano)	2
\$25 (dólar americano)	3
\$10 (dólar americano)	4

A tabela 1 mostra os valores atribuídos aos  $\omega_i$  para o SAD.

A tabela 2 mostra os valores atribuídos de  $K_i$  para os diversos microprocessadores existentes no mercado. (1,14,15,21,26)

O cálculo da equação 26, para o caso do SAD, é mostrado na coluna da direita.

Deve-se considerar que a atribuição dos  $\omega_i$  é bastante subjetiva, dependendo bastante de experiências anteriores. Nas atribuições para o SAD, considera-se como itens importantes o 1, 3 e 12, os dois primeiros pelas necessidades aritméticas do sistema, o que será explicado no capítulo 2. O item 12, custo, é uma das preocupações, como referido no capítulo 1.

Utilizando este método, infere-se que o 8085 é o microprocessador mais adequado para a aplicação

A figura 5 mostra os blocos da CPU.

O sistema é composto pelo microprocessador 8085-A, um

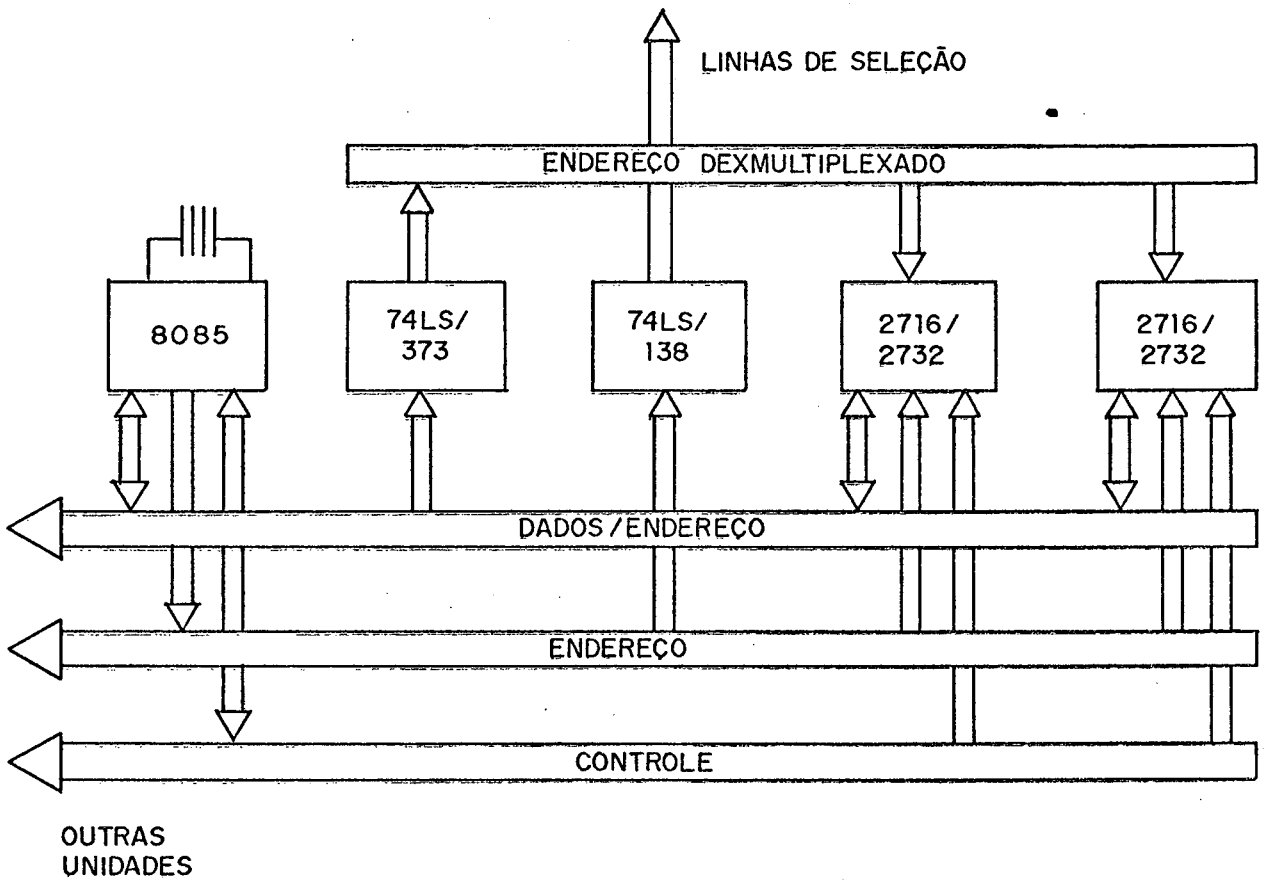
TTL 74LS373 que decodifica as 8 linhas de endereço de dados de ordem mais baixa. A decodificação é feita a nível de placa, para permitir a ligação as duas memórias EPROM 2717/2732. No entanto, as linhas disponíveis os demais módulos não são decodificadas. Isto é feito para permitir a utilização de um barramento com menos pinos, permitindo a utilização de conectores de custo reduzido. O fato das demais placas utilizarem integrados da linha INTEL, que já dispõe de decodificadores internos, tornam desnecessária tal decodificação. E se em uma aplicação deseja-se ampliar o sistema através da utilização de memória convencionais, a colocação de decodificadores nestes módulos teria um custo mais baixo que a utilização de conectores com mais pinos nos barramentos.

Microprocessador	Instruções Aritméticas	Interrupções	Palavra	Velocidade	No. Integrados	Suporte Software	Suporte Hardware	Alimentação	E/S	Memória	Periférico	Custo	Sa
8748	3	2	3	2	5	1	4	3	3	1	2	1	15
8085 - A	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	4	3	20
6502	3	2	3	3	3	2	4	3	3	3	4	3	20
6800	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	4	3	20
COSMAC	2	2	3	1	2	1	2	4	2	3	1	2	14
9900	5	3	4	3	2	3	2	2	2	3	2	1	18
2900	4	2	5	4	0	1	3	3	2	3	2	2	19
F8	2	2	3	3	4	1	4	2	2	3	2	3	16
LSI - 11	5	3	4	3	0	4	4	2	3	3	2	1	19
Z - 80	3	2	3	3	2	3	4	3	3	3	4	3	20

Valores de Ki para Microprocessadores  
Tabela - 1

CRITÉRIO	SAD
1= Instruções Aritméticas	10
2= Interrupções	1
3= Palavra	8
4= Frequência Máxima	5
5= Número de Integrados	3
6= Suporte de Software	8
7= Suporte de Hardware	3
8= Alimentação	8
9= Entrada e Saída	1
10= Memória	5
11= Periféricas	5
12= Custo	10

Valores de Wi para o SAD  
Tabela - 2



## UNIDADE DA CPU

FIGURA 5

### 2.1.2 Interface

A função desse módulo, que é mostrado na figura-6, é a de controlar a impressora, o mostrador de dígito, o teclado e o conversor analógico digital.

O display e o teclado são controlados de forma multiplexada. O circuito integrado 8079 executa esta função e desta forma, a CPU não é sobrecarregada (14,21).

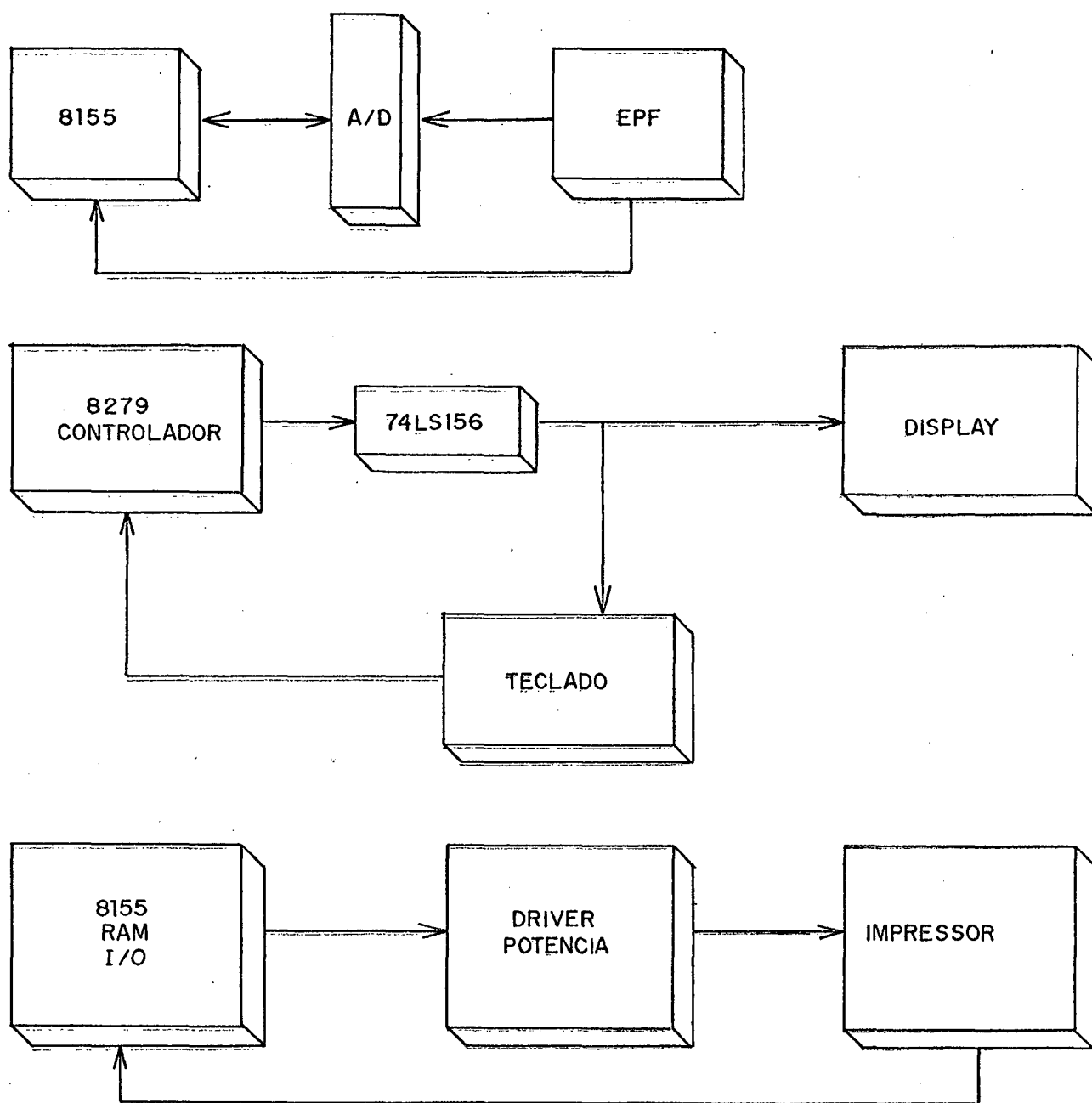
O integrado 8279 (INTEL) é um controlador programável, possuindo características que o tornam próprio para a aplicação. Permite o controle, a multiplexação de até 16 mostradores numéricos e de até 64 teclas. É facilmente endereçado pela CPU e, ao ocorrer o acionamento de uma tecla, envia um sinal de interrupção à CPU. A não utilização de um integrado com as características do 8279 levaria a duas opções.

Primeiro, programar a CPU para executar tais funções. No entanto, como os mostradores devem ser atualizados diversas vezes por segundo e o controle do teclado deve ser permanente, a CPU seria interrompida de suas atividades principais, o que faria o sistema mais lento. A outra opção seria projetar um controlador com lógica discreta, o que seria trabalhoso, acarretaria uma maior área de placas e não reduziria o custo.

O controle da impressora é feito através do circuito integrado 8155. Existem 13 linhas que atuam nos relés de coluna da impressora e duas entradas como sinais de posicionamento. A placa ainda dispõe de 256 bytes de RAM contidas no 8155.

A decodificação dos endereços é feito através do integrado 74LS138 que nos fornece decodificação de 8 blocos de 1





## BLOCO DOS INTERFACES

FIGURA 6

Kbyte. Seis desses sinais são disponíveis no barramento.(29)

#### A - Teclado

A escolha do tipo de teclas a ser utilizado é uma decisão importante. Basicamente, tinha-se três opções :

a - teclas interruptoras

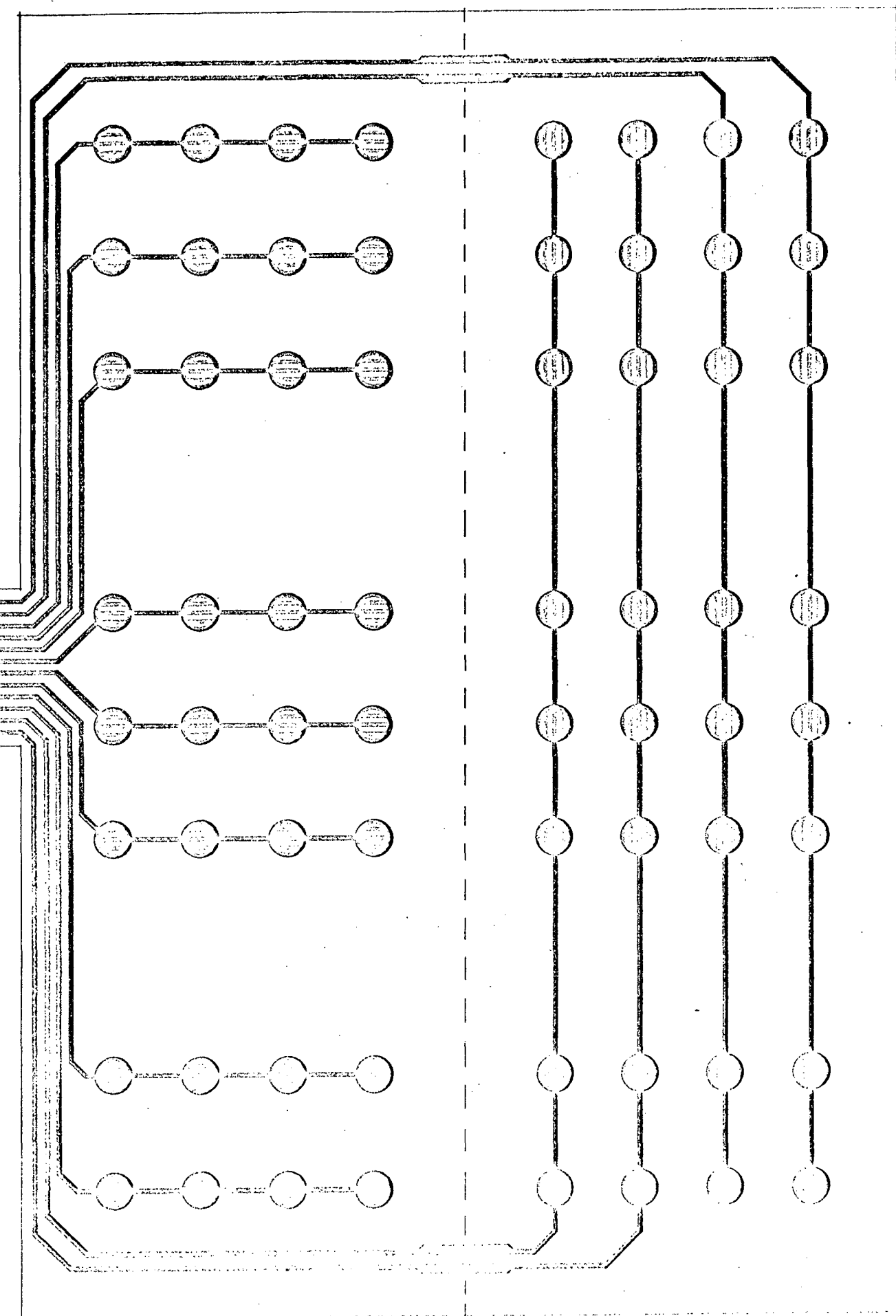
b - teclas por "read"

c - teclado plano

Na escolha, deve-se considerar custo, confiabilidade e vida útil. Em aparelhos de entrada de dados, onde a manipulação do teclado é frequente e a velocidade da manipulação é importante, o teclado por " read " apresenta o melhor desempenho sendo, no entanto, de custo elevado. No projeto, as teclas são manipuladas poucas vezes e apenas no início de uma determinada análise química. Para este caso, o teclado plano apresenta confiabilidade e um custo mais baixo, além de se poder projetá-lo tanto em dimensão e aparência desejada. Também trata-se de um teclado selado, a prova de respingos corrosivos existentes no laboratório.

A figura-7 mostra o projeto do teclado. Ele é composto de 32 teclas, organizadas em 4 linhas por 8 colunas.

A leitura do teclado é feito pelo 8279. Cada uma das 4 linhas recebe pulsos de forma alternada, uma linha por vez, e as colunas são lidas de forma sucessiva e individual. De forma que o



ESQUEMA ELÉTRICO DO TECLADO

FIGURA - 7

8279 sempre sabe a linha que foi pulsada com a coluna lida. O acionamento de uma tecla curto é detectada pelo 8279 e a informação deste evento é armazenada em RAM, sendo disponível para ser utilizada pela CPU.

O projeto de teclado mostrado na figura-8 é dividida da seguinte maneira:

Dez teclas para entrada de dados numéricos. Oito teclas que poderão ser utilizadas para funções especiais em caso de ampliação do sistema. As demais teclas têm as finalidades descritas abaixo:

a - CALIBRA ZERO : Para calibração do valor correspondente ao obturador do EPF fechado  $Lv_0$  .

b - CALIBRA 100% : Para calibração do valor correspondente ao reagente antes de ter ocorrido a reação  $Lv_{100\%}$ .

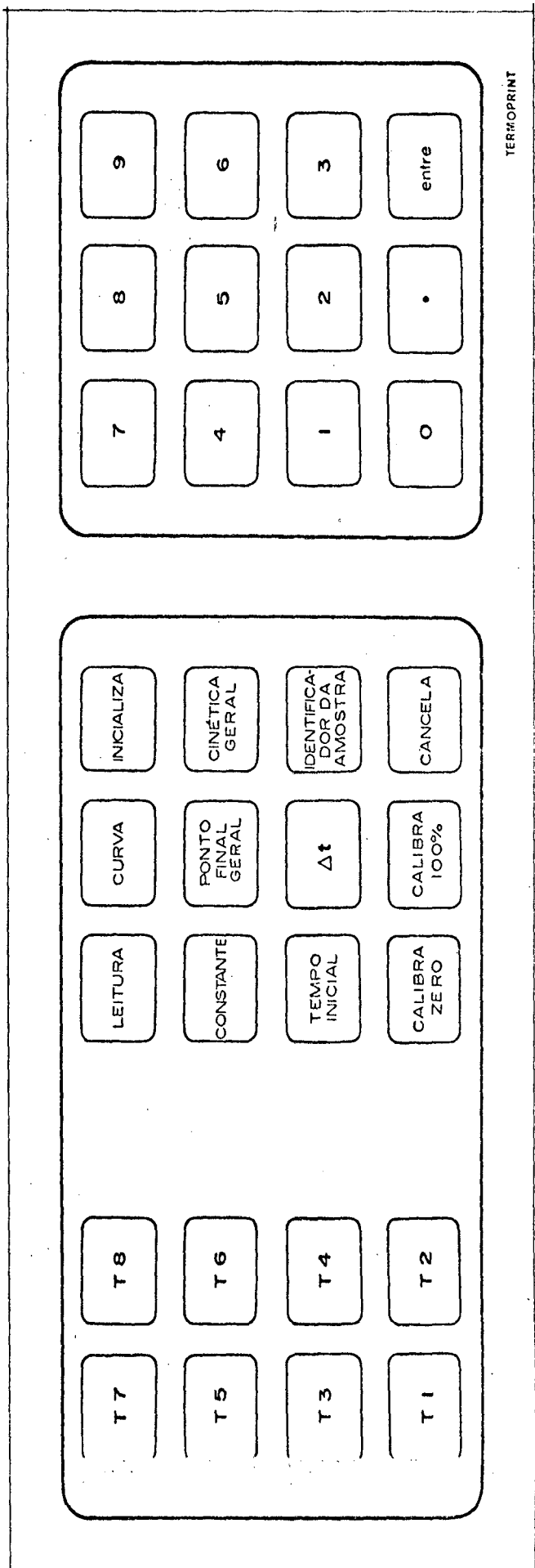
c -  $\Delta t$  ,CONSTANTE E TEMPO INICIAL - Para obtenção do valor correspondente ao intervalo de tempo de leitura e valor ao final da reação  $Lv_{\infty}$  .

d - IDENTIFICADOR : Permite colocar um identificador numérico em cada análise executada.

e - LEITURA : Para execução da análise.

f - CANCELA : Para zerar o mostrador de dígitos.

g - Curva : Para definir o tipo de modelo da reação (no trabalho



TECLADO-VISTA POSTERIOR

proposto haverá apenas o modelo de primeira ordem).

As quatro demais teclas têm a finalidade de serem utilizadas para reações em que se deseja obter a concentração como resultado (no trabalho proposto não serão utilizadas).

#### B - Impressora

Sendo a impressora um dispositivo de custo elevado, a sua escolha deve ser criteriosa. Pode-se dividir as impressoras em quatro grupos: a - Impressora térmica

a - impressora térmica

b - impressora por impacto

c - impressora laser

d - impressora por esguicho de tinta

Os atributos mais importantes na escolha de uma impressora são:

a - custo

b - dimensão

c - tipo de papel utilizado

d - tipo de caractere impresso

1 - numérico

2 - alfa-numérico

3 - gráfico

e - Especificação do cabeçote

1 - margarida

2 - ponto

3 - por tipo tipográfico

4 - laser

5 - por esguicho

f - Velocidade

Na aplicação, deseja-se um custo baixo e uma dimensão pequena. Velocidade, possibilidade de imprimir caracteres especiais e a opção de cores não são fundamentais.

As impressoras laser e por esguicho são as mais rápidas, caras e de grande dimensão. As impressoras térmicas são pequenas, de custo razoável mas necessitam papel especiais caros e importados. Ficando com a impressora por impacto opta-se por uma:

a - apenas numérica

b - pequena dimensão

c - cabeçote por tipo

Desta forma, pode-se imprimir os valores desejados com baixo custo de impressora.

Escolhe-se uma impressora que é utilizada por calculadoras (E720, fabricada pela EPSON Corp.)

Sendo utilizadas por calculadoras fabricadas no Brasil, o bloco mecânico da impressora é facilmente encontrado no mercado nacional.

A EPSON 720 possui os seguintes atributos :

a - 13 colunas de impressão

b - possibilidade de imprimir números de 0 a 9 e sinais especiais

c - utiliza papel em bobina de 5,5 cm de largura.

A impressora EPSON 720 funciona da seguinte forma: Cada coluna possui um disco plástico onde encontram-se gravados os tipos. Cada disco possui 13 caracteres. Na posição inicial todos os discos acham-se posicionados em relação à linha de impressão no caractere 1 (no caso o branco). Ao ser acionado o seu motor, os discos giram até o décimo terceiro caractere, então o papel é empurrado sobre a linha de impressão. Durante o giro dos discos, estes se embebem de tinta, pois passam sobre uma esponja. Após o



papel ser empurrado, momento em que ocorre a impressão, o papel avança uma linha. Associado a cada disco existe um relé que, ao ser acionado, bloqueia o disco no momento do acionamento e, desta forma, o caractere desejado é posicionado para impressão. No eixo do disco existe um sistema de contacto que fecha cada vez que o caractere dos discos passam sobre a linha de impressão, com a finalidade de indicar onde se encontram posicionados os discos.

O controle eletrônico do bloco impressor necessita executar as seguintes funções, sincronizando-as de forma correta:

a - dispor da informações da linha a ser impressa em algum tipo de memória.

b - acionar os relés das colunas.

c - acionar o motor.

d - contar os pulsos vindo do indicador de posição da impressora.

Existem duas maneiras de obter tais funções :

a - construir um circuito lógico que as execute bastando, para ocorrer a impressão, que a CPU transfira o valor.

b - utilizar a própria CPU, uma porta de saída e entrada controlada por "software" para executar tais funções.

A opção (a) apresenta a vantagem de que a função de impressão não sobrecarrega a CPU. A desvantagem é de utilizar um maior número de componentes, onerando o custo.

A segunda opção exige apenas uma porta de entrada e saída e um software adequado.

Uma vez que a impressão ocorre apenas depois dos valores terem sido calculados e que o teclado e o mostrador não sobrecarregam a CPU, como foi descrito anteriormente, escolhe-se a opção (b) por ser a mais econômica.

A porta de entrada e saída é feita através do integrado da INTEL 8155 que, além de resolver o problema de entrada e saída para impressora, fornece 256 bytes de memória RAM para memorizar dados.

#### C - Mostrador de dígitos

A finalidade do mostrador de dígito é de mostrar os valores colocados pelo teclado para definir o intervalo de leitura na análise.

Seu controle é feito de forma multiplexada através do controlador de teclado e display 8279.

#### D - Conversor A/D

A escolha do conversor analógico/digital deve ser feita de forma cuidadosa, pois a precisão do sistema é limitado pela qualidade desse módulo. (33)

Antes de chegar-se à escolha do conversor A/D, define-se os parâmetros que permitem a seleção de um conversor A/D.

**Resolução:** Define-se a menor variação na tensão da entrada (em volts) necessária para incrementar a saída do conversor A/D.

Resolução é um parâmetro de projeto e não nos diz nada a respeito de precisão e linearidade.

**Precisão:** Uma especificação de precisão descreve a diferença que existe entre o valor da tensão de entrada e o valor equivalente ao número binário na saída. Na precisão estão incluídos todos os erros.

**Erro de quantização :** Erro inerente do caractere discreto do conversor. O valor teórico é de, mais ou menos, meio dígito menos significativo.

**Erro de escala :** É a diferença entre a tensão necessária para ser colocada na entrada e o valor do projeto para se conseguir a escala máxima na saída.

**Erro de deriva :** É a tensão (em volts) que se deve colocar na entrada do conversor A/D para se obter saída binária zero.

**Linearidade :** É a diferença entre a curva linear de transferência e a que realmente ocorre. O erro de linearidade não engloba o de quantização, nem de escala, nem de deriva.

**Monotocidade :** Indica que cada aumento na tensão (em volts) da entrada implicam num incremento ou nenhum incremento

no valor binário da saída, jamais um decremento.

Tempo de conversão : É o tempo que leva o conversor para realizar uma conversão completa.

Coeficiente de temperatura: Variações dos diversos parâmetros em função da variação de temperatura.

Rejeição a variações de alimentação: É a relação entre a variação das características do conversor e a variação das tensões de alimentação.

Dois parâmetros devem ser definidos: resolução e tempo de conversão.

No caso limite, 0% de transmitância será igual a 5 volts e 100% corresponderá a 0 volts. Um conversor de 12 bits permite uma resolução de 1,2mV.

A reação mais rápida que o EPF pode analisar possui vida média de 5 milisegundos. Amostrando-se 20 valores espaçados igualmente no tempo, '(Taq )', deverá ser menor que 0,5 milisegundos (considera-se 10 pontos para vida média)

Define-se o tempo de aquisição ( Taq ) como:

$$T_{aq} = T_c + T_{cal} \quad (29)$$

Taq = tempo de aquisição.

T<sub>cal</sub> = tempo que leva o microprocessador para armazenar o valor na memória e estar apto para novo valor.

T<sub>c</sub> = tempo de conversão.

As tarefas que o microprocessador deve executar neste

interim são:

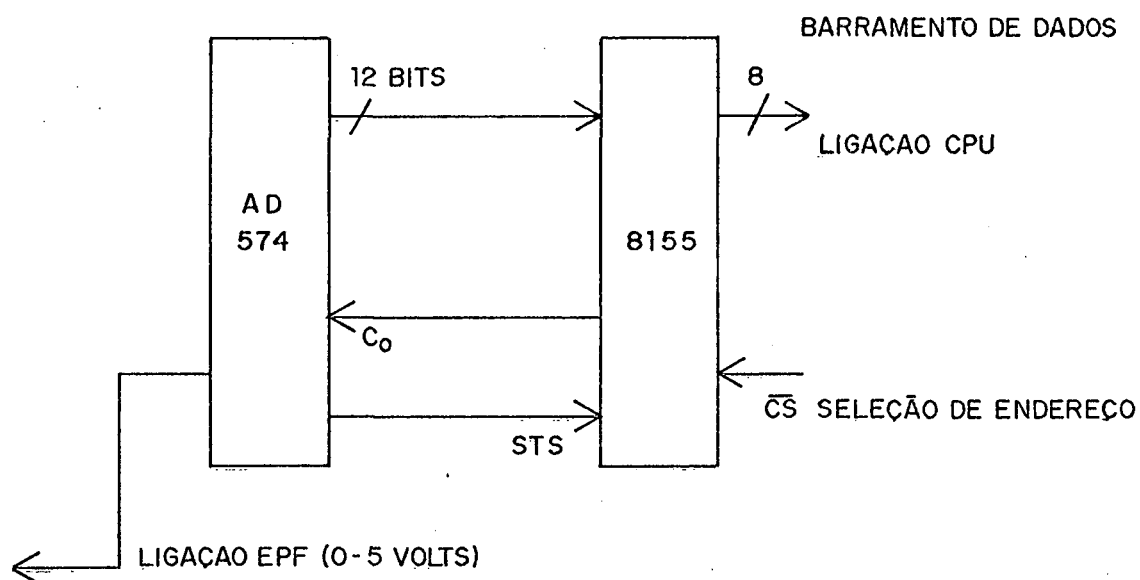
1. ler conversor (28 ciclos).
2. armazenar valor lido (30 ciclos).
3. incrementar contador e apontador (40 ciclos).
4. testar final (13 ciclos).

Usando-se um cristal de 6 MHz no integrado 8085, cada ciclo levará  $3.3 \times 10^{-7}$ s segundos. O tempo de  $T_c$  será 38,9 microsegundos.

A partir da equação-29 obtém-se que qualquer conversor com menor que 463 microsegundos atenderá à especificação de tempo.

A escolha recaiu sobre o integrado AD574, que é de 12 bits e possui tempo de conversão de 25 microsegundos. O erro total desse conversor em uma faixa de temperatura entre 0 e 25 graus celsius é de  $\pm 1 \frac{1}{2}$  dígito menos significativo (vide anexo).

A ligação do conversor com a CPU é feita através do integrado 8155 como mostra a figura-9.



STS - AVISA FIM DA CONVERSÃO

C<sub>0</sub> - INICIALIZA CONVERSÃO

## CONVERSOR ANALÓGICO DIGITAL

FIGURA 9

## 2.2 Definição do " software "

### 2.2.1 Metodologia

O desenvolvimento dos programas para sistema baseado em microprocessador não é uma tarefa equivalente a escrever programas para computadores de uso geral. Duas razões causam a principal deferença. A primeira é a limitação da capacidade de memória, e a segunda, a completa inexistência de rotinas já prontas como controle de entrada/saída, aritméticas e gerenciamento.

É fundamental a escolha de uma metodologia adequada para o desenvolvimento dos programas de forma integrada com o "hardware". (19,20,16,18)

As etapas que devem ser seguidas são:

a - desenvolvimento das rotinas

b - codificação das rotinas em linguagem de máquina

c - teste das rotinas no " hardware "

No desenvolvimento das rotinas deve-se optar por uma linguagem que possa ser processada em um computador hospedeiro ou em um sistema de desenvolvimento que utilize o mesmo microprocessador do sistema em construção. As linguagens mais

utilizadas são:

a - linguagem de alto-nível

PASCAL

FORTRAN

BASIC

b - linguagem de nível intermediário

PLM

c - linguagem de baixo-nível

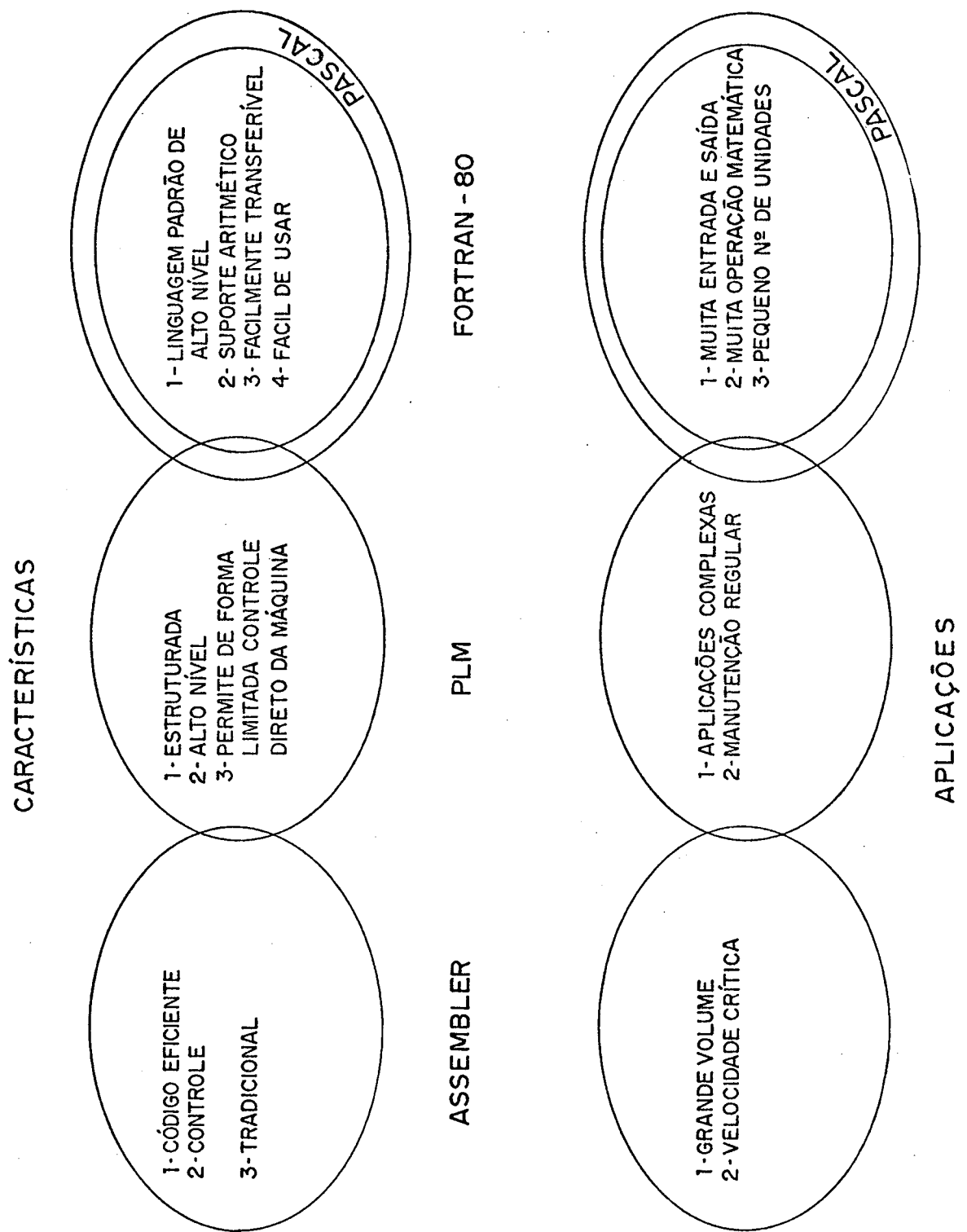
ASSEMBLER

A figura-10 mostra as características de cada um das linguagens.

Baseando-se nas características de cada linguagem, se o critério da escolha for complexidade no desenvolvimento das rotinas, deve-se utilizar PASCAL ou FORTRAN nas rotinas aritméticas, PLM nas rotinas de controle e ASSEMBLER onde velocidade for um parâmetro crucial. No entanto se deseja um custo mais baixo de "hardware", o critério "facilidade" das outras linguagens perde em parte seu atrativo. Opta-se, então, pela linguagem ASSEMBLER.

Uma forma quantificada de justificar esta decisão, onde o custo é o critério da escolha, é mostrado a seguir.





## CARACTERÍSTICAS DAS LINGUAGENS

FIGURA 10

Seja:

$c$  = o custo de programa escrito por bit de memória

$n$  = o número de bits que ocupa o programa

$m$  = número de sistemas que serão construídos

$k$  = o custo do desenvolvimento do programa por bit

Considera-se que um programa escrito em linguagem de alto-nível gera o dobro de códigos que um gerado em ASSEMBLER; e que é necessário cinco vezes mais tempo para desenvolver um mesmo programa em ASSEMBLER do que em uma linguagem de alto-nível. Desta forma, o custo total ( $T_a$ ), para desenvolver um sistema em linguagem de alto-nível é:

$$T_q = 2ncm + nk$$

e na linguagem de baixo nível é:

$$T_b = ncm + 5nk$$

O custo estimado de uma memória EPROM por bit, no Brasil, é de  $20c$ , e seu custo médio de programação é de 34 (custo médio no Brasil em dezembro de 84) , (em centavos de dólar).

Considera-se o caso limite, que é de produção, de apenas uma unidade do SAD e obtém-se:

$$T_a = 2n \cdot 20 + n3 = 43m$$

$$T_b = n \cdot 20 + 5n3 = 28n$$

Verifica-se a vantagem econômica da linguagem ASSEMBLER (8,30).

O montador da linguagem ASSEMBLER gera automaticamente o código de máquina. A utilização de um sistema de desenvolvimento com simulador permite, após a geração do código objeto, ser ligado ao "hardware" e testado, estando disponível todos os recursos de auxílio à depuração de programas. No entanto, tal sistema de desenvolvimento não era disponível.

A realização das etapas b e c descritas acima, sem o recurso de um sistema de desenvolvimento, podem ser atingidas da seguinte forma:

a - utilização de um computador para executar o ASSEMBLER.

b - utilização de um simulador em software executado em computador hospedeiro.

c - gravação de programas em EPROM.

d - teste do programa da EPROM no "hardware".

O montador ASSEMBLER produz o código de máquina que é armazenado no computador hospedeiro. O simulador, que é um programa que simula o funcionamento do microprocessador, permite testar o programa. Permanece-se neste processo iterativo - "teste de correção" - até se obter um código sem erro. Da listagem do código, grava-se a memória EPROM e procede-se ao teste no hardware.

O problema principal deste procedimento é que o

simulador não consegue reproduzir todas as características do "hardware", principalmente as entradas e saídas, e questões realizadas com tempos. Desta forma, quando grava-se o programa na EPROM e coloca-se no "hardware", este normalmente não funciona, devendo-se gravar diversas memórias até ter o código correto.

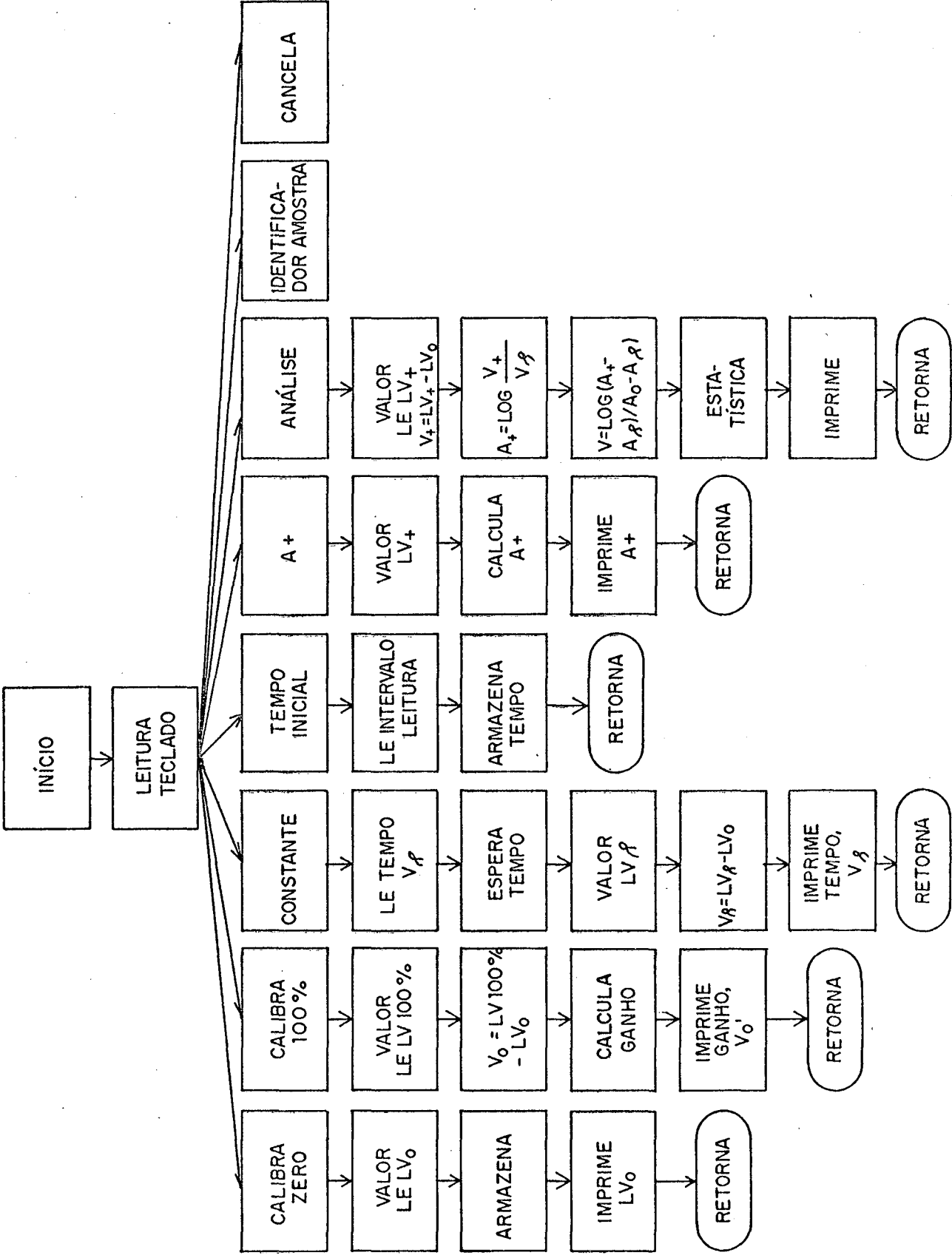
A fim de minimizar este problema, constrói-se um equipamento que permite colocar o código objeto em memória RAM e, através de um conector, tornar este código acessível como se estivesse na memória EPROM. Desta forma, pode-se fazer as correções até o funcionamento perfeito do "software", sem as sucessivas gravações. Uma vez perfeito o código, grava-se a EPROM diretamente da RAM: a possibilidade da EPROM funcionar no "hardware" é praticamente 100%.

A figura-11 mostra o bloco programa do "software".

A forma de estruturação das rotinas visa uma modularidade de "software" que permite facilmente a colocação de outras funções e a simplicidade de operação do sistema (18,21).

No estado inicial, o sistema fica esperando a atuação do teclado. A tecla digitada define a função a ser executada, após a execução, o sistema retorna a seu estado inicial.

No sistema, o usuário opera da seguinte forma. Fecha-se o obturador do EPF, aciona-se a tecla "CALIBRA ZERO". A rotina será executada e o valor armazenado na memória. A segunda etapa é a colocação do solvente no EPF seguido do acionamento da tecla "CALIBRA 100%". A rotina será executada e será impresso o valor do ganho adequado. A seguir é colocado, de forma aproximada, o tempo para leitura de . A quarta etapa é preparar o EPF para análise da reação e acionar a tecla ou inicializar o



DIAGRAMAS DE BLOCOS DO SISTEMA

FIGURA 11

intervalo de leitura. Após a execução dessa rotina, o sistema encontra-se inicializado. Apertando a tecla "LEITURA" é acionado o EPF e a análise é executada. À cada análise será impresso:

a - o valor de k.

b - o desvio padrão.

c - o diferencial entre os valores do modelo e os lidos.

A colocação de uma outra função é um processo simples, pois basta escolher uma tecla que a identifique e desenvolver a rotina, sem uma preocupação com as demais funções já implementadas.

#### 2.2.1 Rotinas de controle

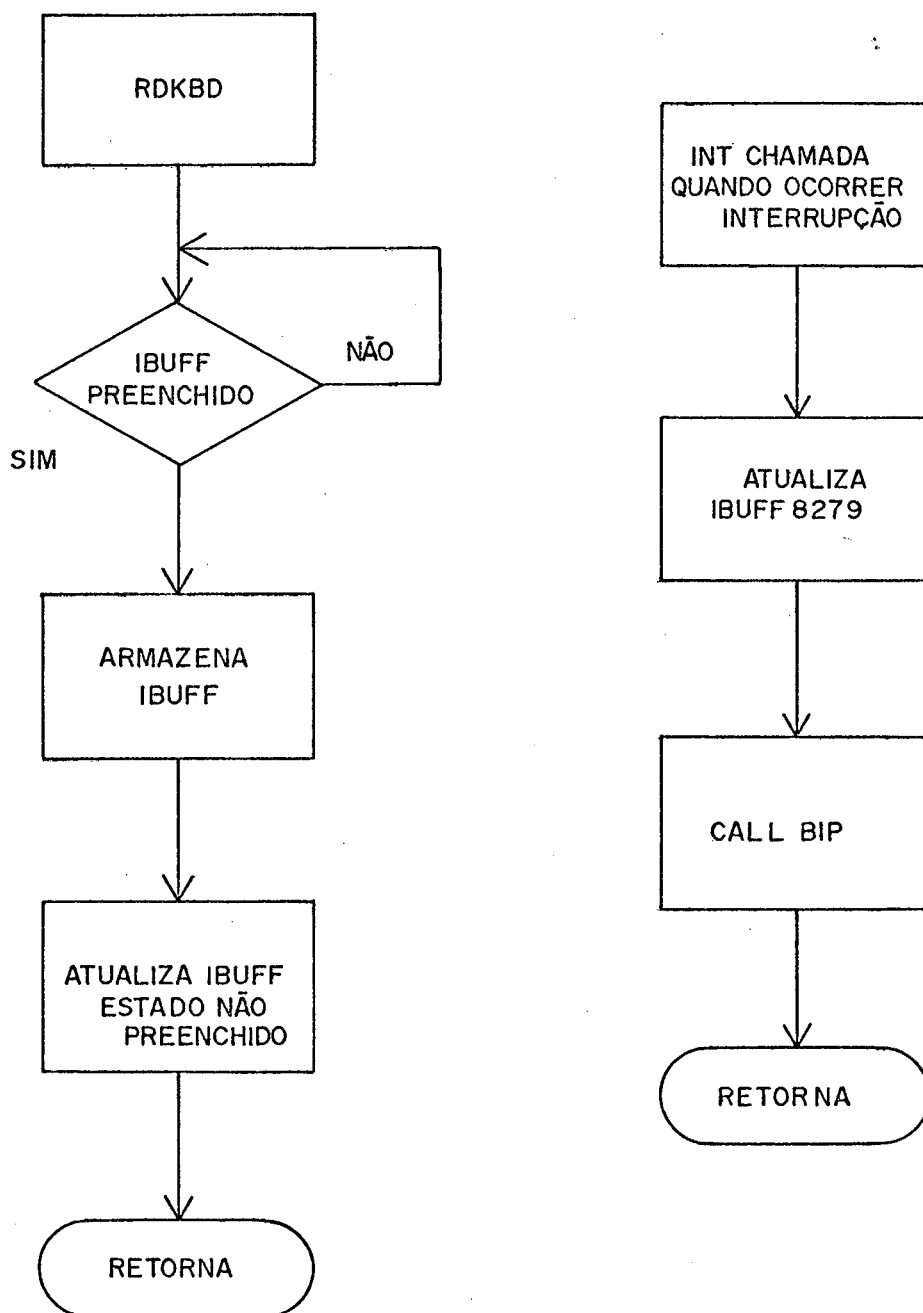
São as rotinas responsáveis pelas funções de entrada e saída que no caso, atuam sobre os seguintes dispositivos.

a - teclado.

b - impressora.

c - "display".

d - conversor A/D e disparo do EPF (rotina aquisição de dados).



## BLOCO DIAGRAMA ROTINA "TECLADO"

FIGURA 12

## A - Rotina teclado

No capítulo 2, sub-título 2.13.1, foi descrito o "hardware" de controle do teclado. Como foi visto, o teclado é constantemente multiplexado pelo integrado 8279. A figura-12 mostra o bloco diagrama das rotinas de controle do teclado. O acionamento de uma tecla faz com que o 8279 gere uma interrupção na CPU 8085. A rotina "int" trata da interrupção. Obtém o valor que define a posição da tecla no 8279 e armazena no "obuff".

A rotina RDKBD monitoriza " obuff ", testando o preenchimento de " obuff " e obtendo a posição da tecla acionada. A posição da tecla é, então, armazenada na memória.

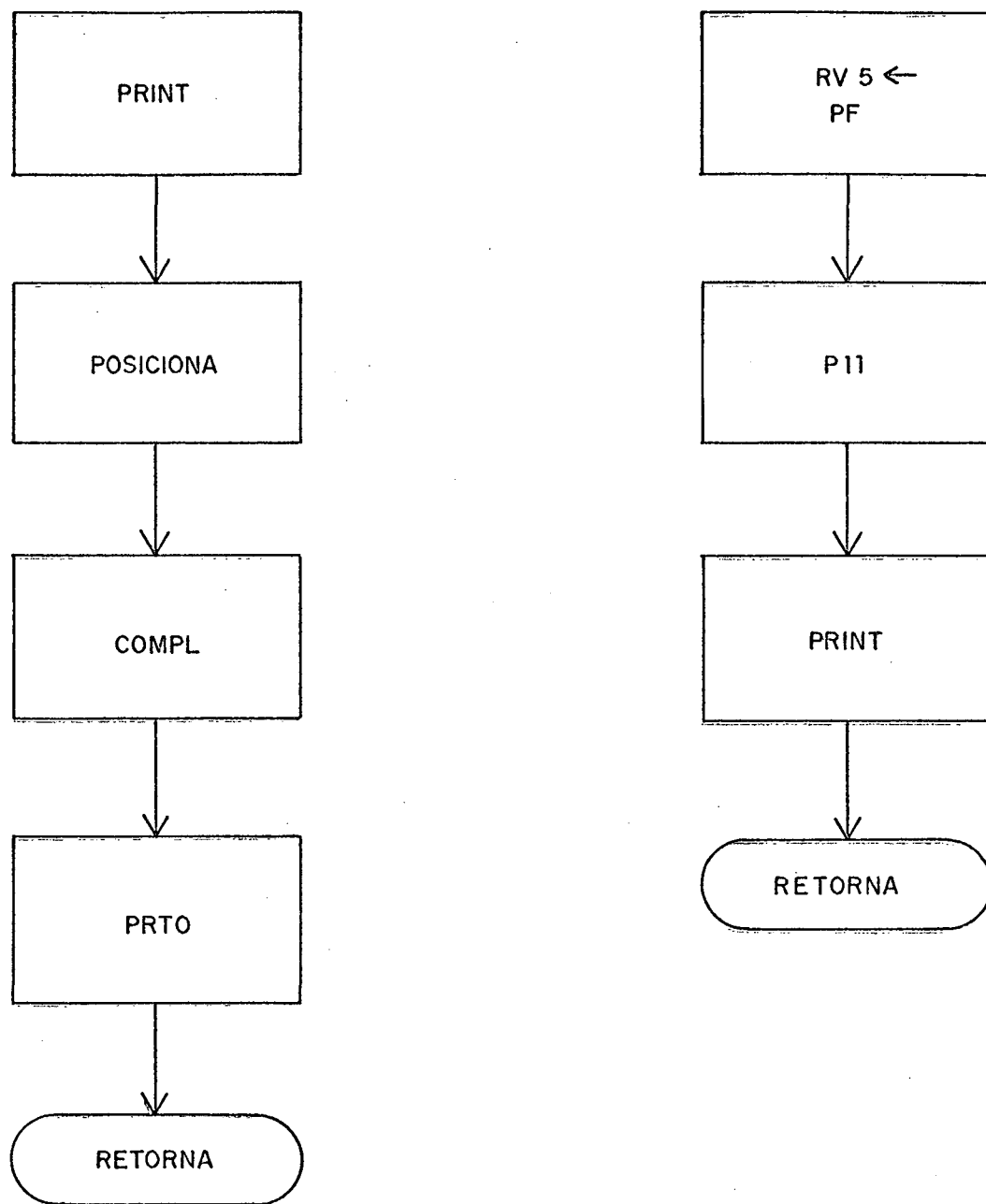
## B - Rotina Impressora

Os valores a serem impressos são colocados em BCDN no formato BCD.

A tabela 3 mostra a relação do valor BCD e o caractere impresso.

A figura 13 nos mostra a sequência das operações de impressão. A cada linha a ser impressa, a rotina " POSICIONA" coloca a impressora no estado inicial. A rotina " COMPL " transforma os códigos correspondentes aos caracteres na codificação de controle da impressora. " PRT0 ", à partir da tabela de códigos gerados por " COMPL ", executa a impressão. Os valores calculadas encontram-se em formato ponto flutuante BCD. Os três primeiros bytes contêm os dígitos significativos, o quarto possui a informação quanto ao sinal e o último o expoente.





## BLOCO DIAGRAMA ROTINAS DE IMPRESSÃO

FIGURA 13

CARACTERES IMPRESSOS

COLUNAS ALFA NUMÉRICAS		COLUNAS NUMÉRICAS	CÓDIGO BCD
CO	C1	C2 - C12	
+	D	0	0
-	††	1	1
X	$\bar{6}$	2	2
÷	G	3	3
=	K	4	4
(	$\bar{C}$	5	5
Δ	M	6	6
*	P	7	7
S	√	8	8
T	C	9	9
M	E	.	A
Z	-	-	B
BRANCO	BRANCO	BRANCO	C

A rotina "P11", a partir do valor em ponto flutuante preenche o "buffer" "BCDN".

#### C - Rotina Aquisição de Dados

A leitura do conversor analógico digital se processa como mostra o bloco diagrama da figura 14.

Através da porta de saída do integrado 8155 a conversão é iniciada. A linha " STS " do conversor é monitorizada a fim de determinar o fim da conversão. Nesse momento o valor binário é lido, sendo então armazenado em RAM. O valor armazenado em RAM é transformado para ponto flutuante por "VALOR". (figura-15).

#### 2.2.3 Rotinas Matemáticas

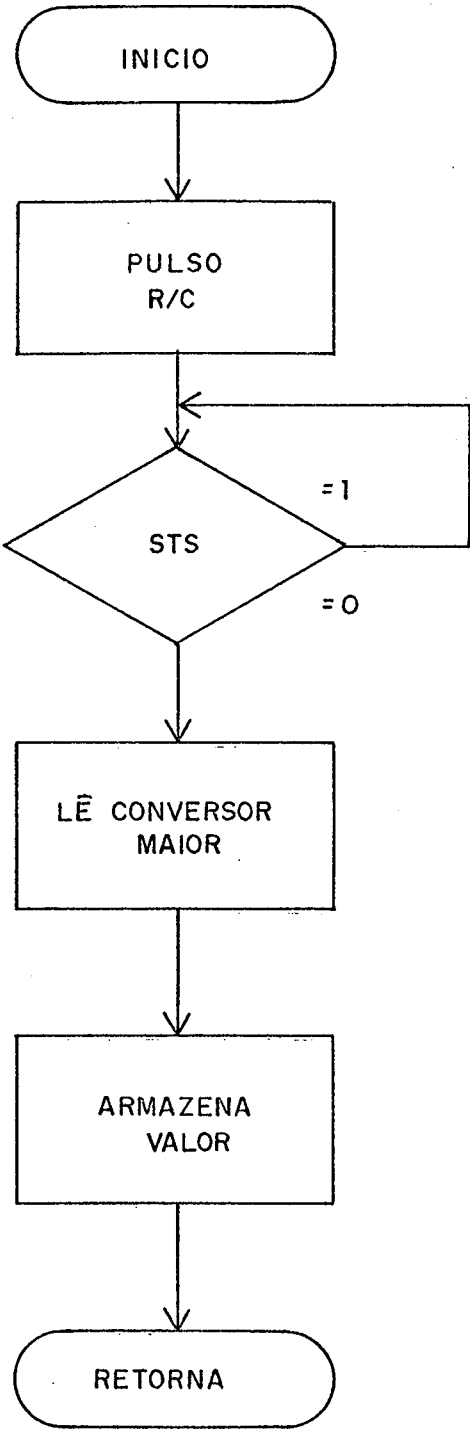
No microprocessador 8085 existem apenas instruções para soma inteira de 16 bits e subtração inteira em complemento de dois para 8 bits.(13)

As necessidades matemáticas do sistema são bastante grandes, como se vê a seguir:

a - adição

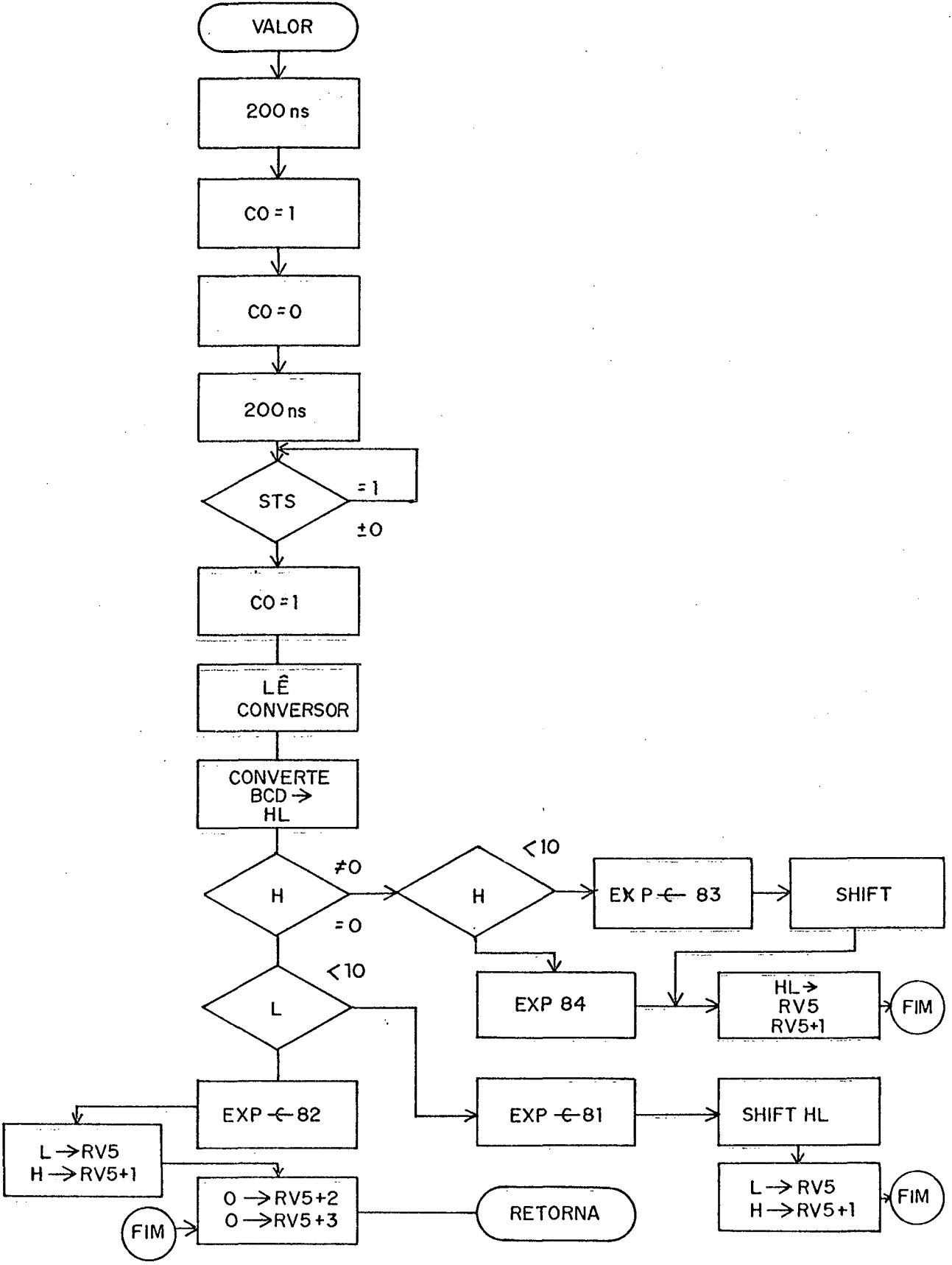
b - subtração

c - multiplicação



BLOCO DIAGNÓSTICO AQUISIÇÃO DOS DADOS

FIGURA 14



TRANSFORMAÇÃO PARA PONTO FLUTUANTE

FIGURA 15

d - divisão

e - logarítmo

f - exponencial

Então terão que ser funções com capacidade fracionária.

Os números podem ser representadas de duas formas:

a - ponto fixo

b - ponto flutuante

A amplitude dos números representados em ponto fixo é bastante limitado. Números inteiros, incluído o bit de sinal,  $(n+1)$  bits permitem números  $(2^n - 1)$  a  $(-2^n)$ . Se "q" desses bits forem utilizadas para representar frações, a amplitude de representação cairiam para  $|(2^n - 1)/2^q|$  a  $(-2^n/2^q)$ .

Os números utilizados pelo SAD sofrem transformações que mudam bastante sua ordem de grandeza, devido às funções logarítmicas e exponenciais.

A forma de ponto flutuante, que é equivalente à notação científica, resolve este problema. O número será representado na forma  $N \times r^P$ , onde N é a mantissa, r é a base p é o expoente.

A representação escolhida é a de ponto flutuante com as operações em BCD. Três bytes foram utilizados para a mantissa, um byte para o sinal e um byte para o expoente, que é da forma binária. Isto permite números de  $999999 \times 10^q$  a  $999999 \times 10$ . As operações sendo em BCD, embora ocupem um pouco mais de memória

que a representação binária, permitem uma impressão direta pela impressora, além de não ocorrer os erros de conversão de base.

As funções exponenciais e logarítmicas foram calculadas através de séries.

As rotinas em ponto flutuante são utilizadas para todos os cálculos após a obtenção dos dados da reação. Cálculos executados durante a coleta dos dados, como os necessários para determinação do intervalo de tempo que ocorre em tempo real, são realizados por rotinas de números inteiros, por motivo de velocidade.

#### 2.2.4 Rotinas Específicas

As rotinas específicas são os programas que definem a forma de funcionamento do sistema de aquisição de dados.

São duas as funções básicas:

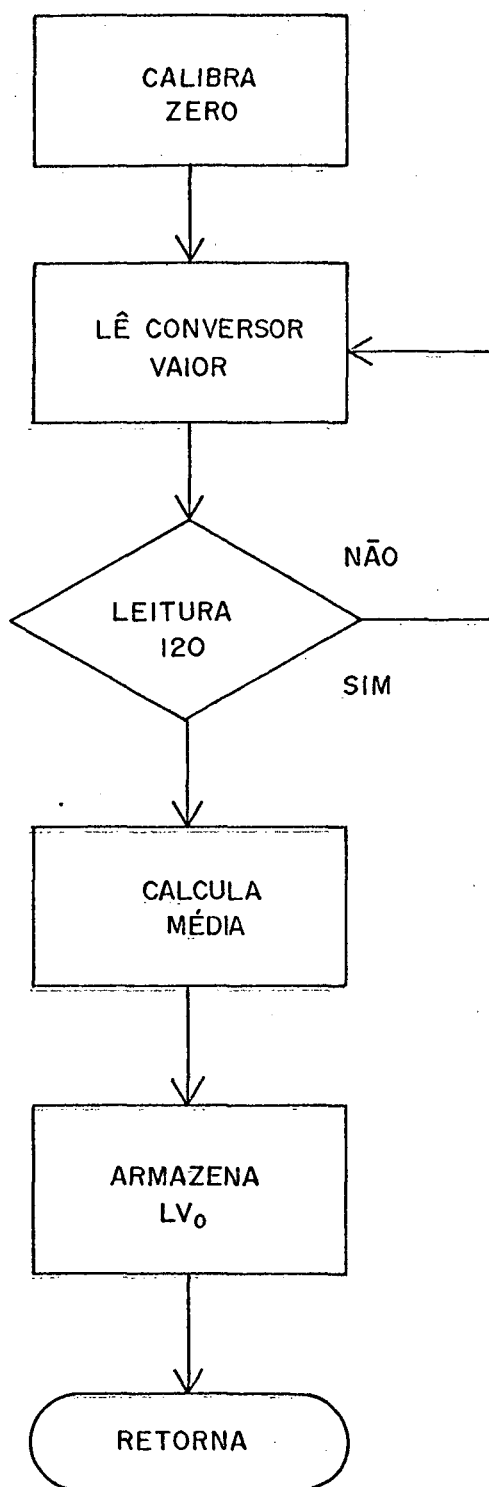
1 - obtenção dos valores iniciais

2 - análise da reação

Observa-se que a primeira é função necessária para a execução da segunda.

A primeira função divide-se em:

a - calibração zero



BLOCO DIAGRAMA "CALIBRA ZERO"

FIGURA 16



b - calibração 100%

c - definição do ganho

d - definição do intervalo de tempo

e - obtenção de k

#### A - Calibração do zero

O valor  $L_{v0}$  é obtido quando é fechada a câmara de luz do espectrofotômetro de parada de fluxo e acionada a tecla "CALIBRA ZERO" do sistema de aquisição de dados.

A figura 16 mostra o bloco diagrama da rotina. Nota-se pelo bloco diagrama que o valor armazenado é a média de 120 leituras: tal procedimento ocorre para minimizar o ruído de 60 ciclos devido à alimentação do sistema.

#### B - Calibração 100% e definição de ganho

O valor  $L_{v100\%}$  é obtido como descrito no início do capítulo com a colocação do solvente na câmara de leitura do espectrofotômetro de parada de fluxo e o acionamento da tecla "CALIBRA 100%" do sistema de aquisição de dados.

A figura 17 mostra o bloco diagnóstico da rotina.

O programa calcula a média das leituras para a obtenção

de  $Lv_{100\%}$ . Uma vez obtida  $Lv_{100\%}$  o programa imprime o ganho adequado que deverá ser usado na análise para aproveitamento da resolução máxima do conversor analógico digital. O ganho é calculado considerando que a diferença  $Lv_{100\%} - Lv_0$  deverá cobrir toda a resolução do conversor analógico digital.

#### C - Definição do intervalo de Tempo e determinação de $V_\alpha$

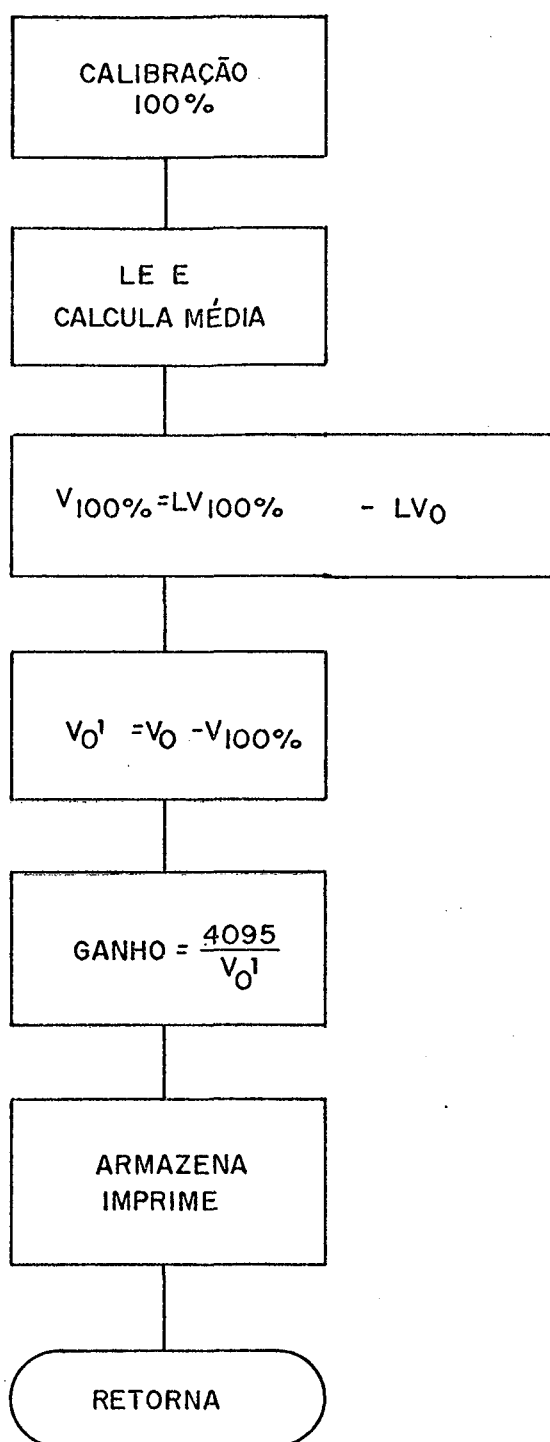
A rotina "CONSTANTE" recebe do teclado o tempo em que deverá ser lido  $Lv_\alpha$ , em milisegundos (valor da reação no tempo infinito). A seguir o EPF é acionado: uma vez obtido  $Lv_\alpha$ ,  $v_\alpha$  é calculado por  $v_\alpha = Lv_\alpha - Lv_0$ .

Acionando-se a tecla "Tempo Inicial", coloca-se pelo teclado o tempo entre as sucessivas leituras de acompanhamento da reação em incremento de 0,1 milisegundos. Pode-se ainda utilizar a rotina " $\Delta t$ " que calculará o intervalo de tempo adequado.

" $\Delta t$ " considera que a reação analisada possui vida média de 5 milisegundos (reação mais rápida que o EPF pode analisar). A rotina executa leituras sucessivas em intervalos de 0.5 milisegundos, até que o valor de absorbância da reação tenha variado 50% em relação ao valor inicial. O intervalo de tempo entre a leitura desse valor e o inicial é considerado como uma aproximação da vida média, sendo usado para o cálculo do intervalo de leitura (figuras-18-19-20).

#### D - Análise da reação

Acionando-se a tecla "leitura", inicia-se o processo de



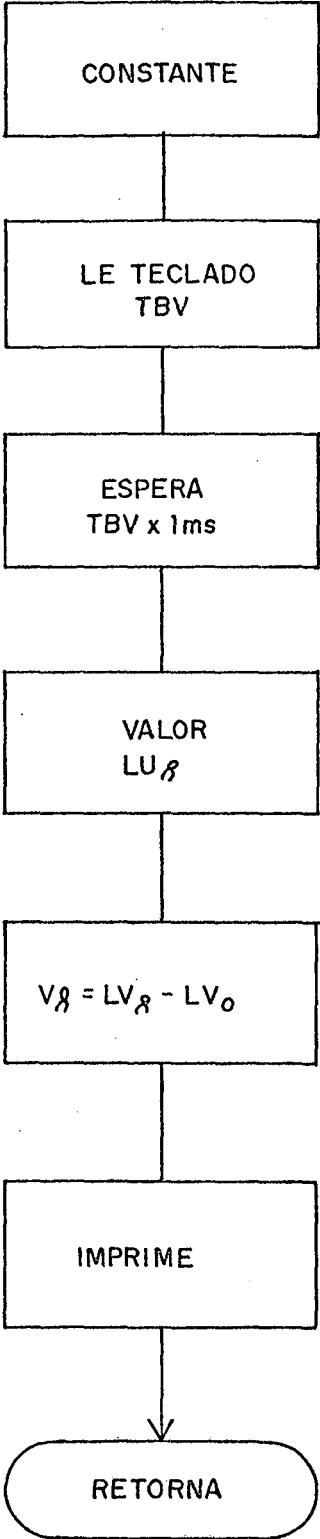
BLOCO DIAGRAMA CALIBRA 100 %

FIGURA 17

análise da reação química. Vinte valores (  $Lv_t$  ) espaçados pelo tempo determinado, como definido no item C são amostrados e armazenados. Obtém-se:

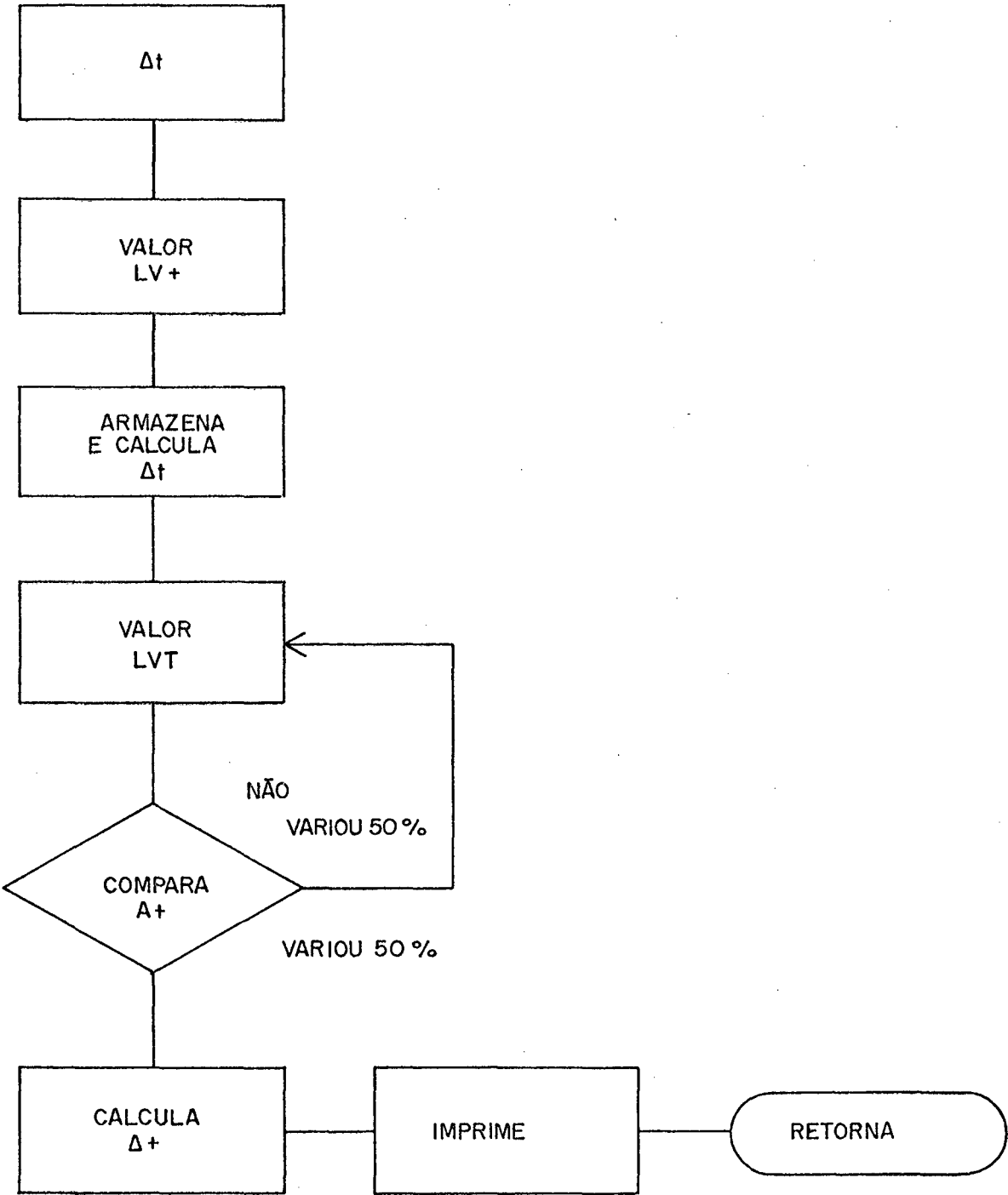
$$A_t = \frac{\log Lv_t - Lv_0}{v_\alpha} \quad (30)$$

Aplica-se os  $A_t$ 's na equação-22 e, através do método dos mínimos quadrados, calcula-se  $k$ .(9). Procede-se, a seguir, o cálculo do desvio padrão. O bloco diagrama é mosrtrado na figura-21.



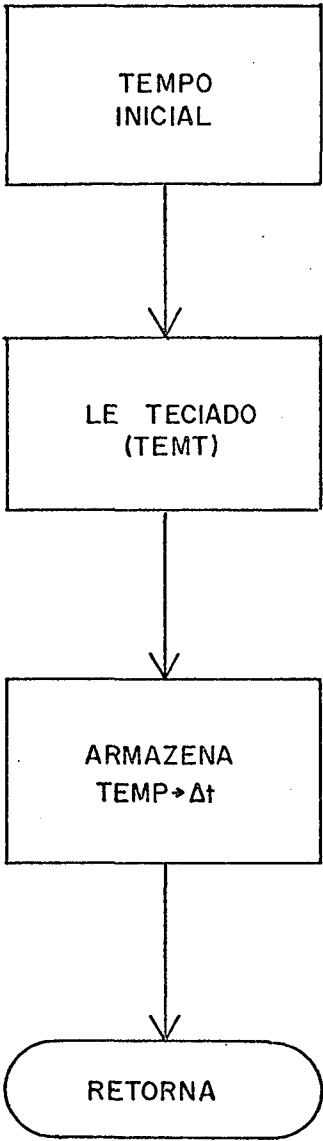
ROTINA CONSTANTE

FIGURA 18



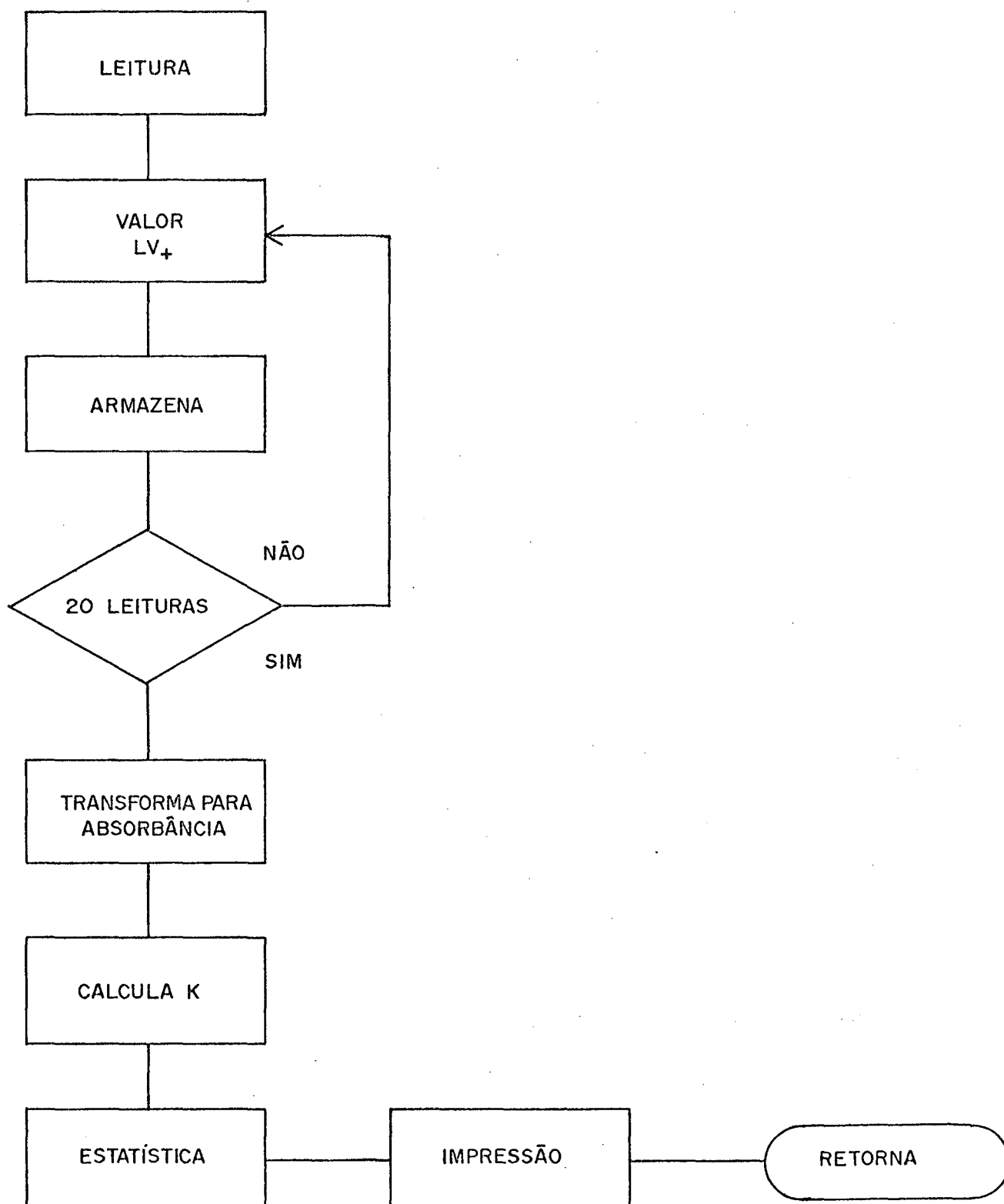
ROTINA "At"

FIGURA 19



ROTINA TEMPO INICIAL

FIGURA 20



## ROTINA DE ANÁLISE

FIGURA 21



### 3. Resultados e Discussão

Foram realizadas reações do Etilxantilado, 4 Etilxantato de 2 - Aminoetilotampanada com trietilamina. As figuras 22 e 23 mostram os resultados obtidos pelo método tradicional e o proposto.

O tempo necessário para determinação da constante de velocidade de reação pelo processo convencional é de uma hora e vinte minutos aproximadamente. Vinte minutos para os ajustes iniciais e de uma hora para cada análise (cálculo executados por calculadora). O SAD permitiu que as determinações de condições iniciais (determinação de  $A'_0$ ,  $A'_\alpha$ ,  $A'_{100\%}$  e intervalo de tempo) fossem finalizadas em menos de 5 minutos.

Na comparação dos dois métodos, quanto à precisão, considera-se para o método convencional:

1 - a não introdução de erros devido do circuito eletrônico do osciloscópio.

2 - os valores mínimos e máximos obtidos do osciloscópio encontra-se nos limites superiores e inferiores da tela.

3 - o EPF foi ajustado de forma que  $Lv_0$  seja de 5 volts.

Desta forma, o erro na leitura através do osciloscópio é de 1,25% (40 divisões escala vertical). O erro do SAD é de

0,036%, considerando-se o erro de linearidade acrescido ao de quantização. (faixa de temperatura entre 0 e 25 °C).

Na escala temporal o SAD apresenta uma precisão de 0,1 milisegundos, uma vez que este é o tempo mínimo possível entre duas conversões sucessivas.

O método convencional apresenta uma precisão de 4 milisegundos na determinação dos tempos para reação com vida média 0,04 segundos (reação utilizada nos testes), devido às 50 divisões da escala horizontal do osciloscópio e pelo fato da reação ser observada pelo tempo de dez vidas médias.

O coeficiente de correlação e o diferencial entre os valores do modelo de primeira ordem e aqueles lidos permite um controle dos resultados.

O custo final do SAD é de 135,7 ORTN. Conclui-se, pois, que este custo é bem menor que o do osciloscópio importado.

\*\*\*\*\*

PROBLEMA NUMERO 1 REALIZADO NO DIA 1

K = 8.91743097

DESVIO PADRAO (S.D.) = .505632487

AS PERCENT = 5.6701587

INTERCEPT = -1.5289393 S.D. = .0674834704 AS PERCENT = -4.41374425

R = .987382601 T = 17.6361913 DEGREES O FREEDOM = 8

X (TEMPO)	Y (VOLTAGEM)	Y CALCULADO	RESIDUAL
0	-1.3764993	-1.5289393	-.152439999
.025	-1.67123661	-1.75187507	-.0806384622
.05	-1.99742363	-1.97481085	.0226127855
.075	-2.29189797	-2.19774662	.0941513442
.1	-2.53970568	-2.4206824	.119023286
.125	-2.77156887	-2.64361817	.127950699
.15	-2.93642601	-2.86655394	.0698720654
.175	-3.09473374	-3.08948972	5.24402503E-03
.2	-3.27927212	-3.31242549	-.0331533756
.225	-3.3627389	-3.53536127	-.172622371

\*\*\*\*\*

## FIGURA 22

Resultado da análise pelo método tradicional.



## 5. Conclusão

A utilização de microprocessador no desenvolvimento do SAD permitiu atingir os objetivos propostos.

O SAD foi projetado de forma modular a fim de poder atender outras funções.

Sua maior limitação é não permitir uma visualização gráfica da reação.

A não visualização é compensada pelas informações e estatísticas fornecidas.

Sugere-se como continuidade deste trabalho que seja realizadas pesquisas no sentido de:

- 1 - ampliar o sistema para que possa ser ligado a um traçador gráfico digital ou analógico.

- 2 - desenvolver um controle para o disparo do EPF. Desta forma poderão ser realizadas várias análises da mesma reação de forma a minimizar o ruído. (tomando as médias dos valores das diversas corridas para cálculo do K).

- 3 - Estudar modelos de cinética química de ordens mais altas, a fim de implementar rotinas que as analisem.

- 4 - desenvolver um modelo de ligação do SAD para acoplá-lo a computadores digitais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMI. "Mos Products Catalogue", U.S.A., 1979.
2. APPLIED PHOTOPHYSICS LTD. "Stopped - Flow Spectrophotometer".  
Instruction Manual, U.S.A., jan. 1980.
3. CALDIN, E. F., "Fast Reaction in Solution", Oxford; Blackwell,  
1964.
4. CROUCH, S. R., "Automatization of Cinetics with Digital Anal.  
System Chem." 43:192, 1971.
5. CROUCH, S. R., "Application of Computer Circuitry and Techniques  
to Kinetic Methods of Analysis". New York: Marcel Dekker,  
1973.
6. CROUCH, S. R. & MALMSTADT, H. U., "Analog System", Anal.  
Chem., U.S.A., 39:1090, 1969.
7. DUCIOS, J., "Computerized UV-VIS Spectroscopy", AM. LAB.,  
U.S.A., 133-7, 1980.
9. EWING, G. W., "Métodos Instrumentais de Análise Química", São  
Paulo, 1972.

10. GUEST, P. G., "Numeral Methods of Curve Fitting", London, 1976.
11. HICHS, G. P., "Aplication of an On-line Computer to the Automation of Analytical Experiments", Anal. Chem., 42:729, 1976.
12. INGIE, J. D. & CROUCH, "Digital System", Anal. Chem., 42:1055, 1970.
13. INTEL, "Assembly Language Programing Manual", CA., 1978.
14. INTEL, "Components Data Catalog", CA., 1979.
15. INTEL, "MCS-85 User's Manual", CA., 1977.
16. JENSEN, R. W. & TONIES, C. C., "Software Engeniering", New Jersey, 1978.
17. JOB, L. M., "Automatizador de Análises Clinicas", depósito de patente INPI, Porto Alegre, 1982.
18. JONES, C. B., "Software Development", London, A. Wheaton, 1980.
19. KANE, M., "Microprocessor Software Development Tools Have Came of Age", CA., 1978.

20. KNUTH, "Fundamental Algorithms", London, John Wiley & Sons, 1978.
21. KRUTZ, R. L., "Microprocessor and Logic Desing", London, John Wiley & Sons, 1980.
22. MALMSTADT, H. V., "Integrated System", L. Chem. Edv., 43:340, 1966.
23. MALONE, J. P. & DELONG, L. E., "Microprocessor Controlled", AM. LAB, 12:6, 1980.
24. MINAMI, S., "Microprocessor Based Spectroscopic Instrumentation", Opt. Acta., 1035-18, 1979.
25. MOORE, W. J., "Cinetics and Mechanism", London, Wiley, 1984.
26. MOSTEK, "Microcomputer Data Book", CA., Mostek, 1979.
27. NATIONAL, "Data Aquisition Handbook", CA., National, 1980.
28. PARDUE, H. L., "Analog System", Anal. Chem., 36:633, 1914.
29. PARDUE, H. L., "Automatization of Cinetiks", J. Eletronal. Chem., 42:56, 1970.
30. PARDUE, H. L., "Digital System", Anal. Chem., 3.268, 1964.



31. SAVITZKY, A., "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified East Squares Procedures", Anal. Chem., 36:8, 1964.
32. STEINER, G. C., "A Microcomputer System for Spectrophotometer Data Processing", Hewlett-Packard J., 29-31, 1980.
33. TEXAS, "TTL Data Book", CA., Texas, 1980.
34. WILLIS, B. G., "On-line Computer Processing of Stopped-Flow Data", Anal. Chem., 42:1340, 1976.

## 6. Anexos

### 6.1. Especificações AD574

Condições:  $0-25^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{CC} = + 15\text{V}$ ,  $V_{DD} = - 15\text{V}$

$V_{\text{LOGIC}} = + 5\text{V}$

Resolução: 12 bits

Erro de Linearidade:  $\pm 1$  LSB

Unipolar "offset":  $\pm 1$  LSB

Bipolar "offset":  $\pm 4$  LSB

Temperatura de Funcionamento:  $0-70^{\circ}\text{C}$

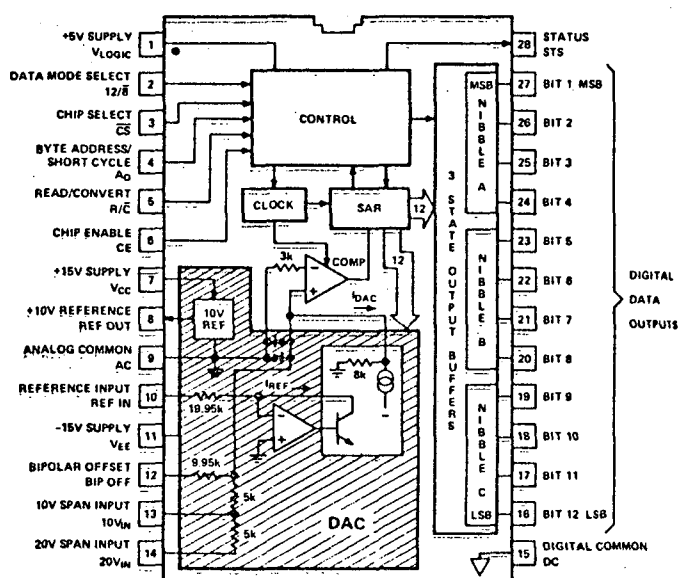
Impedância de Entrada:  $10\text{ K}\Omega$

Rejeição a alimentação:  $\pm 1$  LSB

(máxima variação em plena escala)

Potência Dissipada: 455 (típico) mW.

780 (máximo) mW.



BLOCO DIAGRAMA AD574

FIGURA - 22

## 6.2. Características 8085

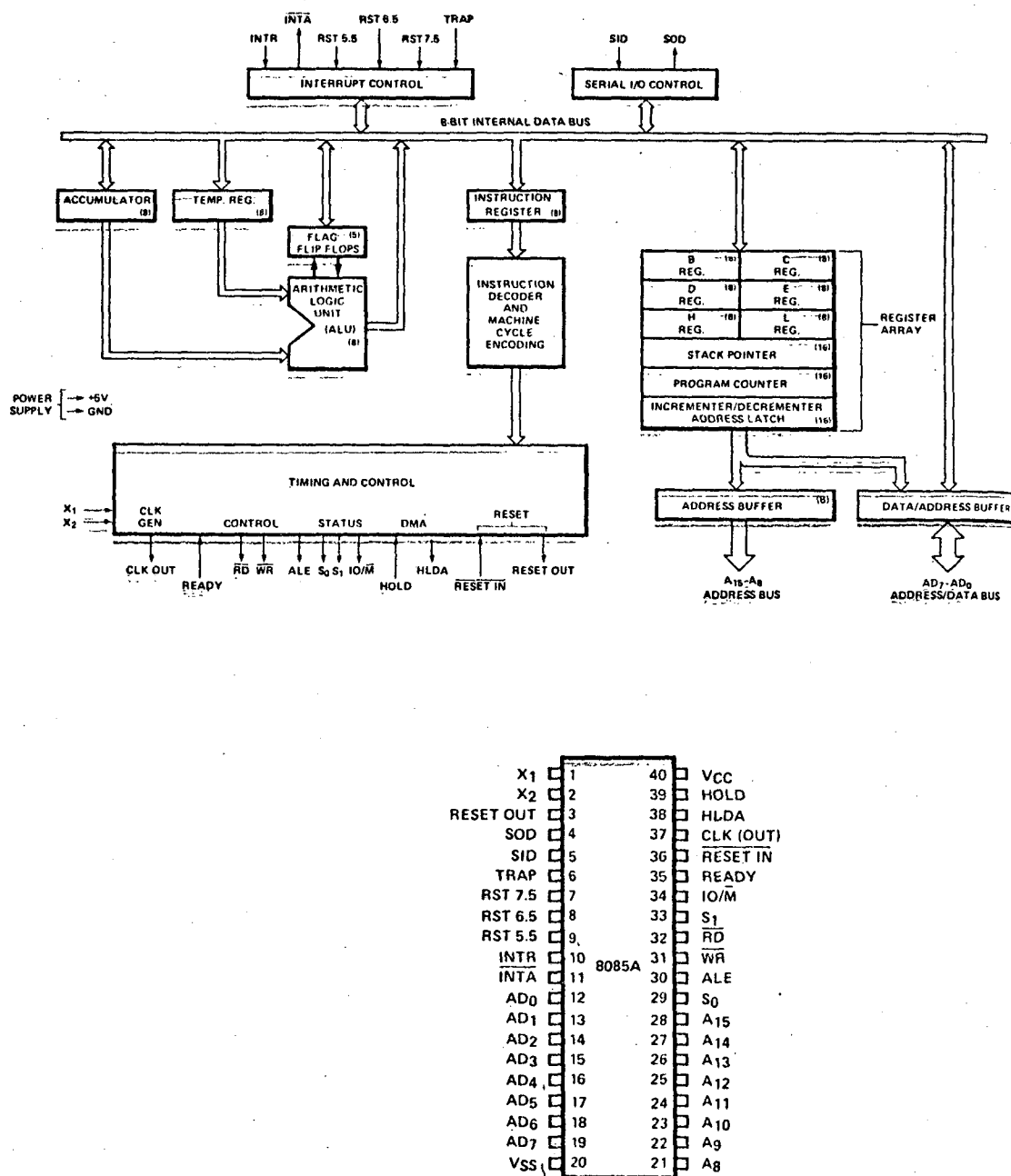


DIAGRAMA 8085

FIGURA - 23

## Definição dos Pinos (8085)

$A_8 - A_{15}$  Barramento de Endereço

$AD_0 - 7$  Barramento de dados/endereço

ALE Sinal de sincronismo, informando se é dado ou endereço o valor em  $AD_0 - 7$

$S_0, S_1$  e  $IO/\overline{M}$  status da máquina

$\overline{RD}$  Controle de leitura

$\overline{Wr}$  Controle de escrita

Ready Sincronização da CPU com os periféricos

HOLD Para liberar o barramento de dados e endereço.

HLDA Aviso que barramento de dados e endereço foi liberado

INTR Interrupção de uso geral.

$\overline{INTA}$  Indica ocorrência de interrupção.

RST 5.5

RST 6.5

Interrupções

RST 7.5

Trap

Interrupção de ordem mais alta

---

RESET IN

Sinal de RESET

RESET OUT

Aviso que ocorreu "reset"

X1, X2

Ligação do cristal

CLK

Saída do relógio

SID

Entrada serial

SOD

Saída serial

$V_{CC}$

+ 5 volts

$V_{SS}$

Terra.

### 6.3. Características 8155

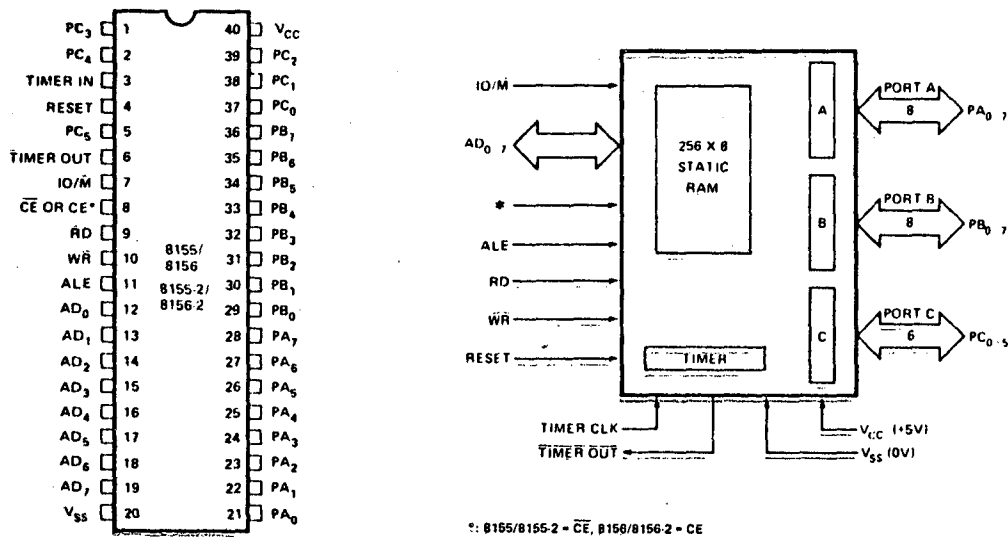


DIAGRAMA 8155

FIGURA - 24

## Definição dos Pinos (8155)

RESET	Pino conectado a RESET OUT do 8085
AD <sub>0-7</sub>	Barramento de dados
$\overline{\text{CE}}$	Seleção do Integrado
$\overline{\text{RD}}$	Controle de leitura
$\overline{\text{Wr}}$	Controle de escrita
ALE	Sincronização com o barramento de dados
IO/ $\overline{\text{M}}$	Controle para portas ou memórias
PA <sub>0-7</sub>	Porta A
PB <sub>0-7</sub>	Porta B
PC <sub>0-5</sub>	Porta C
<u>TIMER IN</u> TIMER OUT	Entrada e saída do temporizador programável.



# 6.4. Características do 8279

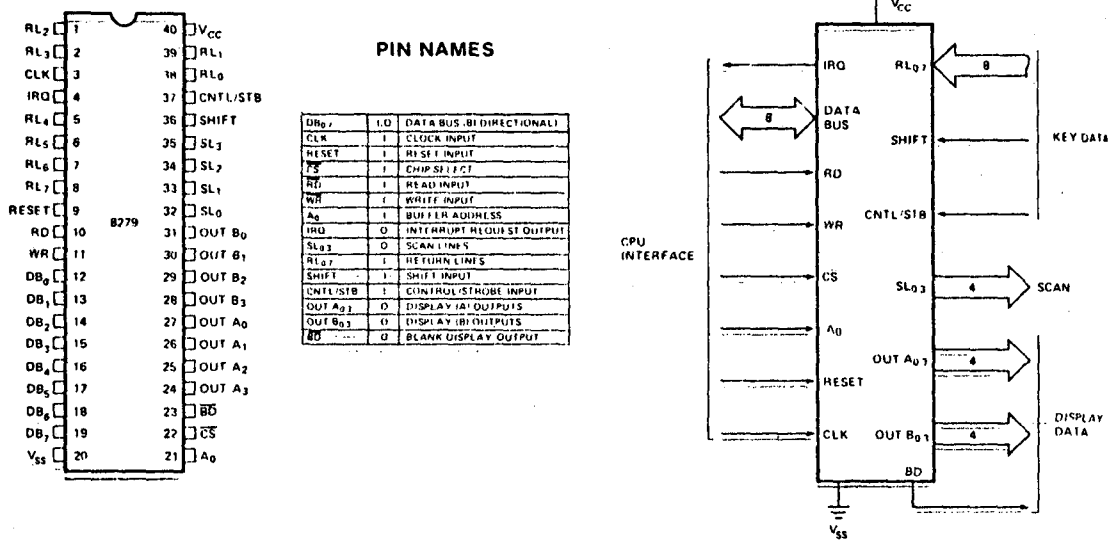


DIAGRAMA 8279

## Descrição dos pinos (8279)

DB <sub>0</sub> -DB <sub>7</sub>	Barramento de dados
CLK	"Clock" do integrado
RESET	Ligado ao RESET OUT do 8085
$\overline{\text{CS}}$	Seleção do Integrado
A <sub>0</sub>	Barramento de Endereço
$\overline{\text{RD}}$ , $\overline{\text{Wr}}$	Linhas de leitura e escrita
IRQ	Linha para pedido de interrupção
V <sub>ss</sub> , V <sub>cc</sub>	Alimentação
SL <sub>0</sub> - SL <sub>3</sub>	Linhas de varredura
RL <sub>0</sub> - RL <sub>7</sub>	Linhas de retorno